Ein Beitrag zur Kristallchemie einiger Schwefel-Stickstoff-Fluor Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dieter Altena
aus Gunzenhausen

Göttingen 1976

Ein Beitrag zur Kristallchemie einiger Schwefel-Stickstoff-Fluor Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dieter Altena

aus Gunzenhausen

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof.Dr.O.Glemser

Korreferent: Prof.Dr.E.Schwarzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 29.4.1976

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von August 1973 bis März 1976 im Anorganisch-
Chemischen Institut der Universität Göttingen
unter Leitung von Herrn Prof.Dr.O.Glemser
durchgeführt.
Herrn Prof.Dr.O.Glemser möchte ich herzlich
für seine Förderung danken.
Herrn Dr.B.Buß danke ich für seine Betreuung
sowie für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0021

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aufgabenstellung	1
2	Experimentelles	3
2.1	Darstellung der untersuchten Substanzen	3
2.1.1	Darstellung von $(As(Ph)_4)^+ (NSF_2NSO_2F)^-$	3
2.1.2	Darstellung von $NSF_3 \cdot AsF_5$	4
2.1.3	Darstellung von $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$, $(Re(CO)_4NSOF_2)_2$ und $Re(CO)_5NSOF_2$	4
2.2	Feuchtigkeitsausschluß	5
2.3	Röntgenographische Untersuchungen	5
3	Gang der Strukturbestimmung	7
3.1	Datenreduktion	7
3.2	Skalierungsfaktor, Gesamttemperaturfaktor	8
3.3	Raumguppenbestimmung durch Intensitätsstatistik	9
3.4	Berechnung der Patterson-, Fourier-und Differenz-Synthesen	10
3.4.1	Patterson-Synthese	10
3.4.2	Fourier-Synthese	11
3.4.3	Differenz-Synthese	11
3.5	Berechnung der Strukturfaktoren F_c	12
3.6	Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate	13
3.7	Standardabweichungen der Parameter und Standardfehler der Bindungslängen	14
3.8	Analyse der Temperaturschwingungen	14
3.9	Liste der verwendeten Programme	15
4	Die Kristallstruktur von $(As(Ph)_4)^+ (NSF_2NSO_2F)^-$	17
4.1	Einleitung	17
4.2	Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe und röntgenographische Dichte	19
4.3	Gang der Strukturbestimmung	20
4.4	Beschreibung und Diskussion der Struktur	28
4.4.1	Das $(As(Ph)_4)^+$-Kation	51
4.4.2	Das $(NSF_2NSO_2F)^-$-Anion	53

5	Beschreibung des Versuchs zur Lösung der Kristallstruktur von $NSF_3 \cdot AsF_5$	57
5.1	Einleitung	57
5.2	Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe und röntgenographische Dichte	57
5.3	Auswertung der Patterson, kristallchemische Überlegungen	58
6	Die Kristallstruktur von $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$	65
6.1	Einleitung	65
6.2	Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe und röntgenographische Dichte	65
6.3	Gang der Strukturbestimmung	68
6.4	Beschreibung und Diskussion der Struktur	80
6.4.1	Die $(CO)_4Mn$-N-Gruppe	86
6.4.2	Die $NSOF_2$-Gruppe	89
7	Die Kristallstruktur von $Re(CO)_5NSOF_2$	94
7.1	Einleitung	94
7.2	Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe und röntgenographische Dichte	94
7.3	Gang der Strukturbestimmung	96
7.4	Beschreibung und Diskussion der Struktur	108
8	Zusammenfassung	115
9	Literaturverzeichnis	118

1. Einleitung

Seit der erstmaligen Darstellung von Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen[1] sind in rascher Folge zahlreiche Arbeiten erschienen,die viele weitere Verbindungen mit bemerkenswerten Eigenschaften beschrieben.[2] Vor 12 Jahren[3-4] wurde eine Übersicht über das gesamte Gebiet der zyklischen und azyklischen Schwefel-Stickstoff-Halogenide gegeben,der vor vier Jahren[5] eine weitere Übersicht folgte.
In den letzten Jahren hat die Chemie der N-S-F-Verbindungen eine explosionsartige Weiterentwicklung durchgemacht.Als Beispiele seien nur die Molekülstrukturen von $F_5S\text{-}NF_2$[6], $N_3S_3F_3$[7,8] oder $ClNSOF_2$[9] genannt.
Da eine fruchtbare Diskussion von Bindungsproblemen nur aufgrund der Kenntnis der Molekülstruktur entsprechender Verbindungen möglich ist,war es sinnvoll,die Strukturen von interessant erscheinenden Schwefel-Stickstoff-Halogeniden, insbesondere von Fluoriden,aufzuklären.

1.1 Aufgabenstellung

a) Es sollten die Bindungsverhältnisse in einer ionischen Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindung untersucht werden.
Das Fluorsulfonyl-schwefeldifluoriddiimid in Form seines Tetraphenylarsoniumsalzes wurde deshalb gewählt,weil nicht ausgeschlossen werden konnte,daß diese Verbindung über besonders interessant erscheinende N-S Bindungslängen verfügt ,die analog dem Thiazyldifluoridschwefeldifluoridimid[11] etwa einer Einfach,-Doppel-und Dreifachbindung zwischen den beiden Atomen entsprechen würde.Die Bindungsverhältnisse im $(As(Ph)_4)^+$ $(NSF_2NSO_2F)^-$ sollten durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

b) Weiterhin sollte die Verbindung $NSF_3 \cdot ASF_5$ untersucht werden.Hier war von Interesse,wie sich die Bindungsverhältnisse im Thiazyltrifluorid ändern würden,wenn es mit einer starken Lewis Säure zu einem Addukt reagiert.Wahrscheinlich war eine Verkürzung der N≡S Dreifachbindung und eine Ladungsübertragung über Stickstoff als Brückenatom.Über die Art der Beziehung war allerdings wenig bekannt.Eine vollständige Röntgenstrukturanalyse sollte hier Klarheit schaffen.

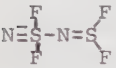
c) Eine Erweiterung der Aufgabenstellung wurde durch die Einbeziehung kovalenter N-S-F-Verbindungen,die mit Metallen der siebten Nebengruppe verbrückt sind,gegeben.Hier war vor allen Dingen der Einfluß des Metallatoms auf die Bindungsverhältnisse der $NSOF_2$-Gruppe von Interesse.
Die Molekülstrukturen von $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$,$(Re(CO)_4NSOF_2)_2$ und $Re(CO)_5NSOF_2$ sollten durch vollständige Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden,wobei auch untersucht werden sollte,in wieweit die $NSOF_2$-Gruppe mit den Carbonylgruppen um die π-Bindung vom Metall zu den Liganden konkurrieren kann.

2. Experimentelles

2.1 Darstellung der untersuchten Substanzen

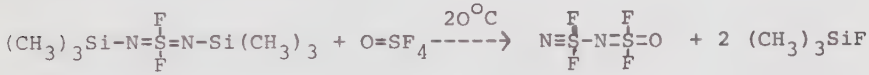
2.1.1 Darstellung von $(As(Ph)_4)^+ (NSF_2NSO_2F)^-$

Vor einigen Jahren wurde über die Umsetzung von Bis-(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid mit SF_4 zu



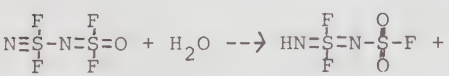
(1) berichtet[12,13].

Läßt man Bis(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid mit $O{=}SF_4$ reagieren[11,14], so erhält man Thiazyldifluoridschwefeldioxidifluoridimid gemäß :

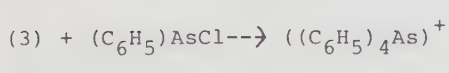


(1) (2)

Durch partielle Hydrolyse von (2) kann Fluorsulfonyl-schwefeldifluoriddiimid in Form seines Tetraphenylarsoniumsalzes abgefangen werden:



(2) (3)



Das Arsoniumsalz des Fluorsulfonyl-schwefeldifluoriddiimids ist charakterisiert[11,14] und wurde mir von Herrn Dr.Höfer freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Die Umkristallisierung in einem Methanol-Wasser Gemisch ergab farblose nadelförmige Einkristalle,die für die weitere Untersuchung der Substanz benutzt wurden.

2.1.2 Darstellung von $NSF_3 \cdot AsF_5$

Mit Lewis Säuren reagiert NSF_3 unter Bildung von Addukten. Bisher wurden die Verbindungen $NSF_3 \cdot BF_3$[15,16,17], $NSF_3 \cdot SbF_5$[18,19] und $NSF_3 \cdot AsF_5$[19] dargestellt und charakterisiert.Die Verbindung $NSF_3 \cdot AsF_5$ wurde mir von Herrn Dr.Mews zur Verfügung gestellt.
Zur Bildung von Einkristallen wurde die Substanz in einem 250ml Kolben mit aufgesetztem P_4O_{10}-Trockenrohr im Wasserbad gelinde erhitzt(ca.30°C). Die Anwendung eines "Eisgürtels" um den oberen Kolbenrand ergab ein genügend großes Temperaturgefälle,daß kleine Kristalle dorthin sublimieren konnten. Durch 24stündiges Stehen bildeten sich Einkristalle von 0,1-1mm Größe aus.Da die Substanz einen sehr hohen Dampfdruck besitzt und äußerst hygroskopisch ist,war die Benutzung des Mikroskops nicht sinnvoll.Geeignete Einkristalle wurden deshalb ohne Zuhilfenahme des Mikroskops ausgesucht und in eine Glaskapillare eingeschmolzen.

2.1.3 Darstellung von $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$,$(Re(CO)_4NSOF_2)_2$ und $Re(CO)_5NSOF_2$

Bei der Umsetzung von Manganpentacarbonylbromid mit Silberschwefeloxidifluoridimid bildet sich nicht,wie man zunächst erwarten wurde,eine monomere Manganpentacarbonyl-$NSOF_2$-Verbindung,sondern es tritt eine Dimerisierung ein gemäß[20]

$$2\ Mn(CO)_5Br + 2\ Ag^+\ NSOF_2^- \longrightarrow (Mn(CO)_4NSOF_2)_2 + 2\ CO + 2\ AgBr$$

Eine monomere Verbindung erhält man vom Rheniumpentacarbonylbromid gemäß[21]

$Re(CO)_5Br + Ag^+ NSOF_2^- \longrightarrow Re(CO)_5NSOF_2 + AgBr$

Diese dimerisiert erst bei 90°C gemäß[22]

$2\ Re(CO)_5NSOF_2 \longrightarrow (Re(CO)_4NSOF_2)_2 + 2\ CO$

Die drei Verbindungen $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$, $(Re(CO)_4NSOF_2)_2$[23-25] und $Re(CO)_5NSOF_2$ sind in der Literatur charakterisiert und wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr.Mews zur Verfügung gestellt.

2.2 Feuchtigkeitsausschluß

Außer der Verbindung $(As(Ph)_4)^+ (NSF_2NSO_2F)^-$,die auch an der Luft gut haltbar ist,sind alle untersuchten Verbindungen sehr feuchtigkeitsempfindlich.Es mußte daher auf extremen Feuchtigkeitsauschluß geachtet werden.Alle vorbereitenden Arbeiten wurden in einer Trockenbox (P_4O_{10},N_2-Atmosphäre),in der sich auch das für die Kristallsuche erforderliche Binokular befand, durchgeführt.
Die verwendeten Einkristalle wurden in Glaskapillaren von O,1mm bis O,5mm Durchmesser eingeschmolzen.Um zu verhindern, daß sich die Kristalle während der Messungen drehten,wurden die Kristalle von $(As(Ph)_4)^+ (NSF_2NSO_2F)^-$, $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$, $(Re(CO)_4NSOF_2)_2$ und $Re(CO)_5NSOF_2$ mit wenig steifem KEL-F Fett festgeklebt.Beim $NSF_3 \cdot AsF_5$ konnte dieses Verfahren wegen des hohen Dampfdrucks dieser Verbindung nicht angewandt werden; der zur Messung verwendete Einkristall wurde,so gut dies möglich war,in eine Glaskapillare festgeklemmt.

2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die wichtigste Voraussetzung für erfolgreiche Einkristallaufnahmen ist die einheitliche interne Struktur des Kristalls[26]. Ein Einkristall sollte nicht verzwillingt sein,keine Aufwachsungen oder groben Risse zeigen,nicht aus mikroskopischen Subkristallen bestehen,nicht gebogen,oder sonst physikalisch gestört sein.

Ein so optisch vorgewählter Kristall,der auch unter dem Polarisationsmikroskop eine einheitliche Auslöschung zeigt, wird mit Hilfe von Schwenk-,Weißenberg-und Präzessionsaufnahmen röntgenographisch untersucht.Die Röntgenbeugungsbilder der für die weitere Messung verwendeten Einkristalle müssen einheitliche Punkte ohne "Schwänze" (außer Laue-Streifen) zeigen und das Beugungsbild muß sich im Sinne eines Einkristallgitters indizieren lassen.

Die Intensitätsdaten wurden mit einem computergesteuerten (PDP8) HILGER-WATTS Vierkreisdiffraktometer gemessen[27]. Die verwendeten Einkristalle wurden sorgfältig zentriert und anschließend orientiert.Zur Orientierung dienten drei Reflexe auf möglichst senkrecht zueinander stehenden Achsen mit einem hohen 2 Θ Wert.Die Winkelpositionen aller vier Kreise($2\Theta, \omega, \chi, \Phi$) wurden genau(Genauigkeit maximal $1/100^{\circ}$) für die drei hkl Werte und die entsprechenden $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ Werte bestimmt.Die gemittelten Winkelpositionen dienten als Eingabe zur Verfeinerung der Gitterkonstanten und für die Orientierungsmatrix der automatischen Datensammlung.Gemessen wurde nach der ω-2Θ-Methode mit Zr-gefilterter MoK_{α}-Strahlung (K_{α_1}= 0,70926 Å). Die gebeugten Röntgenstrahlen wurden mit einem Szintillationszähler registriert.Der Eintrittskollimator hatte einen Durchmesser von 3,5mm.Die ω-und 2Θ-Kreise wurden in Schritten von 0.02° gescannt.Am Ende eines jeden Scans erfolgten individuelle Untergrundzählungen.Die Dauer der Peakmessung und der Untergrundmessung hing jeweils von den Reflexintensitäten der verwendeten Kristalle ab. Jeweils nach einer bestimmten Anzahl von Reflexen (meist 20, 30 oder 40 Reflexe) wurde ein Standardreflex gemessen,um die Stabilität der Messung zu gewährleisten.Wich der Standardwert über eine normale Schwankungsbreite ab,wurde die Orientierungsmatrix neu bestimmt.

3. Gang der Strukturbestimmung

In diesem Abschnitt sollen die zur strukturanalytischen Berechnung verwendeten Ausdrücke und Formeln kurz erläutert werden.Für eine ausführliche Behandlung der theoretischen Grundlagen sei auf Lehrbücher verwiesen.[28-32]

3.1 Datenreduktion

Die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen kann absolut oder relativ bestimmt werden.Da absolute Intensitätsmessungen schwierig durchzuführen sind und auch in den seltensten Fällen erforderlich sind,genügt es,relative Intensitäten zu bestimmen und diese mit Hilfe von Faktoren an absolute Werte anzugleichen.
Die mit einem Diffraktometer (siehe 2.3) gemessenen Intensitäten I_{hkl} werden also zunächst zu relativen Strukturamplituden reduziert,bevor sie für weitergehende Berechnungen verwendet werden.Es gilt :

$$|F_{hkl}| = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{Lp}}$$

Der Lorentzfaktor L berücksichtigt dabei den Umstand,daß beim Drehen des Einkristalls Netzebenen verschieden lange Verweilzeiten in Reflexionsstellung haben.Der Lorentzfaktor L beträgt für die Diffraktometergeometrie

$$L = \frac{1}{\sin 2\,\Theta}$$

Der Effekt der Polarisation auf die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls wird durch den Polarisationsfaktor p berücksichtigt,der definiert ist als

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\,\Theta}{2}$$

Beide Faktoren werden zu einem Korrekturglied Lp zusammengefaßt und sind in der Literatur tabelliert.[33,34]
Die Datenreduktion erfolgte mit einem von M.Dobler,Zürich, geschriebenen Programm DATAP (Liste der verwendeten Programme siehe 3.9)
Bei allen verwendeten Einkristallen wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet,nachdem zuvor für alle untersuchten Verbindungen die linearen Absorptionskoeffizienten für die verwendete Strahlung nach der folgenden Formel berechnet worden waren:

$$\mu_\lambda = \frac{Z}{V} \sum_i (\mu_a)_i \quad (cm^{-1})$$

Z = Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
V = Volumen der Elementarzelle
$\mu_a (cm^2)$ = Atom-Absorptionskoeffizient (tabelliert in [35])
(Summation über alle Atome einer Formeleinheit)

Die Werte $\mu \cdot R$ sind dabei ein Maß für die Absorption von Röntgenstrahlen in Richtung der kleinsten und größten Dimension des Kristalls(R = halber Durchmesser).
Die Beschreibung des Absorptionsfaktors in einem geschlossenen mathematischen Ausdruck ist nicht möglich,Absorptionskorrekturen sind daher nicht einfach durchzuführen;es wird auf Originalliteratur verwiesen.[36]

3.2 Skalierungsfaktor-Gesamttemperaturfaktor

Die reduzierten,relativen F_o - Werte werden mit Hilfe der Wilson-Statistik[37] auf einen ungefähren,absoluten Maßstab gebracht.

$$C = \frac{\overline{I_{rel}}}{\overline{I_{abs}}}$$

Dabei ist die theoretische,mittlere Intensität

$$\overline{I_{abs}} = \sum_{i=1}^{N} f_i^2, \text{wobei } f_i \text{ der Formfaktor}$$

des i-ten Atoms ist.Der Abnahme der Formfaktoren überlagert sich ein Abfall durch thermische Schwingungen mit wachsenden $\sin\theta/\lambda$.

$$f = f_o e^{-B(\sin^2\theta/\lambda^2)}$$

B ist der isotrope Temperaturwert.

In der Wilson-Statistik werden der Skalierungsfaktor C und der Gesamttemperaturfaktor B nach folgender Beziehung bestimmt:

$$\ln \frac{\overline{I_{rel}}}{\sum_{i=1}^{N} f_{o_i}^2} = \ln C - 2B(\sin^2\theta)/\lambda^2$$

Die Wilson Statistik wurde mit dem Programm PRELIM berechnet.

Die hier und bei anderen Rechnungen verwendeten Formfaktoren sind von Ibers in den "International Tables"[38] tabelliert. Sowohl der Skalenfaktor als auch die isotropen Temperaturfaktoren wurden später nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate(siehe 3.6) verfeinert.

3.3 Raumgruppenbestimmung durch Intensitätsstatistik

Das verwendete Programm PRELIM enthält zusätzlich einen Test auf Zentrosymmetrie,der von der Verteilung der normalisierten Strukturfaktoren E_{hkl}[39] ausgeht.

$$E^2_{hkl} = \frac{|F_{hkl}|^2}{\varepsilon \sum_{i=1}^{N} f_i^2}$$

ε = eine ganze Zahl,normalerweise =1,die die unterschiedliche Multiplizität spezieller Reflexe berücksichtigt.

Die gemittelten Werte $\langle|E|\rangle$, $\langle|E|^2\rangle$ und $\langle|E^2-1|\rangle$ haben für zentrosymmetrische Strukturen andere Beträge als für nichtzentrosymmetrische.[40] Doch sollten die Ergebnisse sehr kritisch betrachtet werden.[29-32]

3.4 Berechnung der Patterson-,Fourier-und Differenz-Synthesen

3.4.1 Patterson-Synthese

Die Beziehung zwischen der Anordnung der Atome in einem Kristall und der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung wird durch den Strukturfaktor F_{hkl} ausgedrückt.Da die Intensität von Röntgenreflexen dem Quadrat des Strukturfaktors proportional ist,erhält man aus Röntgenaufnahmen nur den Absolutwert $|F_{hkl}|$,den man als Strukturamplitude bezeichnet.
Ein indirekter Weg zur Ermittlung von Phasen ist die sogenannte Pattersonsynthese.Sie liefert ohne Kenntnis der experimentell nicht zugänglichen Phasenbeziehungen der Strukturfaktoren allein unter Verwendung der F_o^2-Werte Aussagen über Richtung, Länge und Gewicht der zwischenatomaren Vektoren.[41]
Der in Form einer Fourier-Reihe dargestellte Ansatz der Patterson Funktion:

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_l F^2_{hkl} \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$$

ergibt bei Auflösung der Exponentialfunktion

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_l F^2_{hkl} \quad (\cos 2\pi(hx+ky+lz) + \sin 2\pi(hx+ky+lz))$$

und,da der Patterson-Raum stets zentrosymmetrisch ist,

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{h}^{+\infty} \sum_{k}^{-\infty} \sum_{l} F^2_{hkl} \cos 2\pi (hx+ky+lz)$$

Patterson-Synthesen,Fourier-Synthesen und Differenz-Synthesen wurden mit Versionen des ursprünglich von A.Zalkin geschriebenen Fourierprogramm FORDAP gerechnet.

3.4.2 Fourier-Synthese

Aufgrund der dreidimensionalen Patterson-Synthese lassen sich in den meisten Fällen ungefähre Positionen von schweren Atomen festlegen,die zunächst nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert werden(siehe 3.6)
Für die berechneten Strukturen sind damit genügend Phasen festgelegt,um Fouriersynthesen rechnen zu können.
Aus Röntgenaufnahmen erhält man,wie erwähnt,die quadrierte Form des mathematischen Ausdrucks für den Strukturfaktor F_{hkl}:

$$\left|F_{hkl}\right| = \left\{\left[\sum_N f_N \cos 2\pi(hx_N+ky_N+lz_N)\right]^2 + \left[\sum_N f_N \sin 2\pi(hx_N+ky_N+lz_N)\right]^2\right\}^{\frac{1}{2}}$$

Die Größe cos 2π(hx+ky+lz) wird allgemein als A und die Größe sin 2π (hx+ky+lz) als B bezeichnet.
A und B sind nur von den Koordinaten des entsprechenden Atoms abhängig und werden geometrische Strukturfaktoren genannt.
Die geometrischen Strukturfaktoren A und B bilden für jede Raumgruppe charakteristische Ausdrücke und sind für alle 230 Raumgruppen in den International Tables zusammengestellt.
(Näheres siehe [30,31,33])

3.4.3 Differenz-Synthese

Experimentell sind nur Reflexe im inneren sin Θ/λ-Bereich

zugänglich,so daß die Fourierreihe willkürlich nach einer bestimmten Zahl von Gliedern abgebrochen werden muß.Dadurch sind die aus Fouriersynthesen ermittelten Atomparameter zwangsläufig mit einem systematischen Fehler behaftet.Besondere Bedeutung kommt deshalb den F_o-F_cSynthesen(Differenzsynthesen)[42] zu.
Differenzsynthesen werden analog den normalen Fouriersynthesen berechnet,wobei statt der F_o-Terme die Differenzen F_o-F_c eingesetzt werden.
Häufig werden auch Fourier-oder Differenz-Synthesen von bestimmten Projektionen gerechnet.

3.5 Berechnung der Strukturfaktoren F_c

Der allgemeine Ansatz für die berechneten Strukturfaktoren

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^{N} f_i \exp(2\pi i(hx + ky + lz))$$

läßt sich für die verschiedenen Raumgruppen vereinfachen,da die Atompositionen in der Elementarzelle meist Symmetriebeziehungen zeigen.
Das Streuvermögen der Atome wird durch Streukurven wiedergegeben,die von Ibers in den International Tables[33] angegeben sind.Für schwere Atome allerdings,die eine ihrer natürlichen Absorptionsfrequenzen in der Nähe der Frequenz des verwendeten Röntgenstrahls haben,müssen die atomaren Streufaktoren (Atomformfaktoren)auf den Effekt der anomalen Dispersion korrigiert werden.

$$f_o^{anom} = f_o + \Delta f' + i\Delta f''$$

$\Delta f'$ = realer Korrekturfaktor
$\Delta f''$= imaginärer Korrekturfaktor

Es wurden die von Cromer[43] berechneten Werte verwendet.

Der Effekt der anomalen Dispersion bedeutet für nicht zentro-

symmetrische Strukturen,daß das Friedels Gesetz nicht mehr exakt gilt,daß also $F_{hkl} \neq F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ ist.Dieser Effekt wird zur Unterscheidung der absoluten Konfiguration eines Moleküls z.B.bei Enantiomorphen benutzt.(Näheres siehe [29-31])

Die B-Werte der isotropen Temperaturschwingung wurden aus den Werten der Wilson-Statistik(siehe 3.2) zunächst abgeschätzt. Später wurde der anisotrope Temperaturfaktor in der Form $\exp(-(\beta_{11}h^2+\beta_{22}k^2+\beta_{33}l^2+2\beta_{12}hk+2\beta_{13}hl+2\beta_{23}kl))$ verwendet.

3.6 Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Die Parameter der Atome werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.Es sind die Atomparameter die besten,bei denen

$$R = \sum_{i=1}^{S} w_i(|F_o| - |F_c|)_i^2$$

ein Minimum erreicht.
Dabei wurden die Gewichte w in der vorliegenden Arbeit berechnet nach

$$w = 4F_o^2/(\sigma(F_o^2))^2$$

wobei $$\sigma(F_o^2) = ((\sigma(I))^2 + (0.031)^2)^{1/2} \cdot \frac{1}{Lp}$$

Meßwerte mit $I < 2\,\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet behandelt und erhielten ein um den Faktor 3 geringeres Gewicht.
Als Zuverlässigkeitswerte galten:

$$R_1 = \sum(||F_o| - |F_c||)/\sum|F_o| \quad \text{und}$$

$$R_2 = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 \sum wF_o^2)^{1/2}$$

Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte mit Versionen des Busing-Martin-Levy-Programms ORFLS.Parameter sind Skalenfaktor,Lageparameter der Atome und B-Werte der isotropen bzw.Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.

3.7 Standardabweichungen der Parameter

Die Standardabweichungen der Parameter $\sigma(P)$ werden ebenfalls von dem Programm ORFLS aus der inversen Matrix ermittelt.
Wenn die Fehler isotrop sind,gilt für den statistischen Fehler einer Bindungslänge $\sigma(d_{12})$ zwischen einem Atom X_1 mit einem Lokalisierungsfehler $\sigma(X_1)$ und einem Atom X_2 mit einem Lokalisierungsfehler $\sigma(X_2)$ [44]

$$(d_{12}) = \sqrt{\sigma^2(X_1) + \sigma^2(X_2)}$$

Zwei Abstände sind signifikant verschieden,wenn ihre Differenz 2,327 $\sigma(d_{12})$ beträgt.
Für die Bindungswinkel(Fehler ebenfals isotrop,Atome A,B und C nicht korreliert) gilt

$$\sigma(\Theta) = \sqrt{\sigma_B{}^2/(AB)^2 + \sigma_A{}^2(BC)^2/(AB)^2(AC)^2 + \sigma_C/(AC)^2}$$

wobei σ_A, σ_B und σ_C die Standardabweichungen in den Positionen der Atome A,B und C sind. Θ ist der Winkel zwischen AB und AC.

3.8 Analyse der Temperaturschwingungen

Die Analyse der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (siehe 3.5) läßt nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf Translations-und Librationsbewegungen zu.Die Werte der anisotropen Temperaturfaktoren lassen sich jedoch einfach

in mittlere Schwingungsamplituden $\sqrt{\overline{U^2}}$ (Å) umrechnen. Aus diesen Werten ergeben sich die Schwingungsellipsoide der einzelnen Atome.

Die Bewegung des als starre Struktureinheit aufgefaßten Moleküls läßt sich nach Cruickshank[45] durch zwei symmetrische Tensoren $\underline{\omega}$ und $\underline{T}$ beschreiben. (Librationsschwingung = $\underline{\omega}$, Translationsbewegung = $\underline{T}$)

Die Berechnungen wurden mit dem Programm TLS6 von Schomaker-Trueblood[45] durchgeführt, das auch die Korrelation zwischen Libration und Translation durch einen dritten Tensor $\underline{S}$ beschreibt. Die Korrekturen der intramolekularen Abstände auf den Effekt dieser Schwingungen[47] hängen dabei nur vom Librationstensor ab.

$$\Delta = \frac{1}{2r}\left(\frac{w_1 r^2}{1+\frac{w_1 r^2}{q^2}} + \frac{w_2 r^2}{1+\frac{w_2 r^2}{q^2}}\right)$$

r = Bindungsabstand (Å)

w_1 und w_2 = Die Beträge (rad^2) senkrecht zu den Bindungen, ermittelt aus dem Librationsellipsoid

q^2 = Breitenparameter für den Elektronendichtepeak (liegt bei etwa 0,1-0,2 Å)

3.9 Liste der verwendeten Programme

DATAP	Datenreduktionsprogramm von M.Dobler, Zürich
FORDAP	Programm zur Berechnung von Fourier-Summationen von A.Zalkin, Berkeley
PRELIM	Programm zur Berechnung von Skalierungsfaktor, Gesamttemperaturfaktor, normalisierten Strukturfaktoren und E-Wert Statistik von P.G.Simpson, Cambridge
ORFLS	Allgemeines kristallographisches Least-Squares Programm von W.R.Busing, K.O.Martin und H.A.Levy, Oak Ridge

ORTEP Programm zur Berechnung und zur graphischen Darstellung von Schwingungsellipsoiden von C.Johnson, Oak Ridge

TLS6 Programm zur Analyse thermischer Schwingungen von V.Schomaker und K.N.Trueblood,Washington und Los Angeles

SADIAN Programm zur Berechnung von Abständen und Winkeln von W.Baur,Chicago

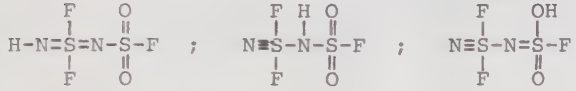
Ausführung der Berechnungen

Die Berechnungen erfolgten auf einer Großrechenanlage UNIVAC 1108 der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung mbH Göttingen.

4. Die Kristallstruktur von $(As(Ph)_4)^+ (NSF_2NSO_2F)^-$

4.1 Einleitung

Wie schon in 2.1.1 erwähnt,konnte Fluorsulfonyl-schwefeldifluoridimid in Form seines Tetraphenylarsoniumsalzes abgefangen werden.[14] Von den denkbaren isomeren Strukturen der Säure (a) - (c) sollten (b) und (c) wegen des Fehlens einer N≡S Absorptionsbande im IR-Spektrum weniger beteiligt sein.Die scharfen,starken Banden bei 1079cm^{-1} und 1361cm^{-1} wären dann den symmetrischen und asymmetrischen $\nu_{S=N}$ Valenzschwingungen zuzuordnen.



(a) (b) (c)

Abb.4.1.1 zeigt das IR-Spektrum von $(As(Ph)_4)^+ (NSF_2NSO_2F)^-$

(siehe S.18)

Außer den Banden des Tetraphenylarsonium-Ions,die durch einen Vergleich mit $(Ph)_4AsCl$ ermittelt wurden,[14] traten folgende Banden auf:(cm^{-1})

1448 sst ν_{as} SO; 1370st; 1361sst ν_{as} SN; 1192sst ν_s SO; 1079sst ν_s SN; 820sw ν_{S-N}; 813st,734sst,720st,708st(ν_s,ν_{as} SF); 595st,542w,520st,455st,352m(Deformationsschwingungen).

Da jedoch ein gewisser Anteil der Strukturen (b) und (c) nicht ausgeschlossen werden konnte ,war es von Interesse,analog dem Thiazyldifluoridschwefeldifluoridimid,der ersten Schwefel-Stickstoff-Verbindung mit einer SN-Einfach-,Doppel-und Dreifachbindung im Molekül[11] die Bindungsverhältnisse am Tetraphenylarsoniumkomplex des Fluorsulfonylschwefeldifluoridimids mit Hilfe einer vollständigen Röntgenstrukturanalyse zu klären.

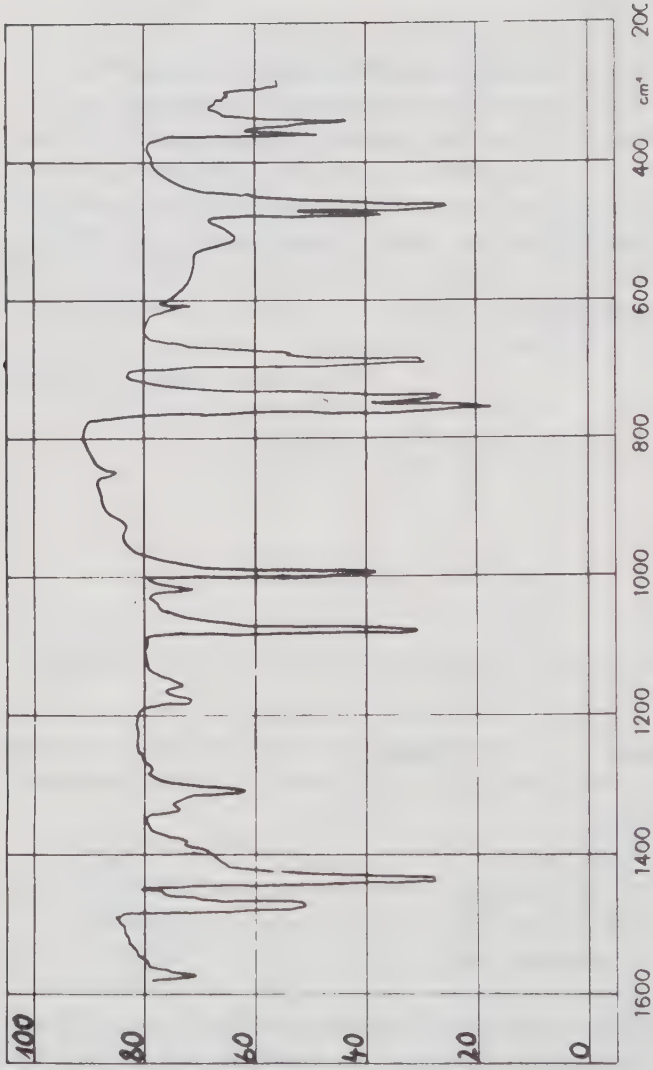


Abb.4.1.1 IR-Spektrum von $(As(Ph)_4)^+ (NSF_2NSO_2F)^-$

4.2 Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe und röntgenographische Dichte

Es war von Vorteil, daß $(As(Ph)_4)^+$ $(NSF_2NSO_2F)^-$ nicht durch Luftfeuchtigkeit angegriffen wurde und die Suche nach einem geeigneten Einkristall deshalb stark vereinfacht war.
Ein geeigneter prismenförmiger Einkristall mit den Dimensionen 0,37x0,29x0,35mm wurde mit wenig steifem KEL-F Fett in eine Glaskapillare von 0,3mm Durchmesser eingeschmolzen.
Präzessions-und Weißenbergaufnahmen dieses Kristalls ergaben eine tetragonale Elementarzelle mit den durch das Vierkreis-diffraktometer verfeinerten Gitterkonstanten (bei 20°C)

$$a=b= 18{,}437 \pm 0.007 \text{ Å}$$
$$c = 7{,}067 \pm 0.005 \text{ Å}$$
$$\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$$

Das Volumen der Elementarzelle errechnete sich zu 2402,2 ± 4,5 Å
Da aus den Präzessionsaufnahmen nur eine Spiegelebene deutlich zu erkennen war, konnte die Laue-Gruppe 4/mmm ausgeschlossen werden. Da weiterhin keine systematischen Auslöschungen beobachtet worden waren, gab es nur noch drei mögliche Raumgruppen, nämlich P4, $P\bar{4}$ und P4/m (Nr.75,81,83)[33].
Die experimentell gemessene Dichte, die nach der Flotationsmethode bestimmt wurde, betrug 1,58g/cm^3. Die beiden Komponenten unterschiedlicher Dichte waren dabei:

CCl_4 mit einer Dichte von 1,59g/cm^3
und C_6H_6 mit einer Dichte von 0,88g/cm^3.

Bei der angenommenen Zähligkeit Z=4 betrug die berechnete röntgenographische Dichte $d_{röntg}$ = 1,56g/cm^3 ± 0,02 g/cm^3

Die Intensitätsmessung erfolgte mit Hilfe eines computergesteuerten HILGER-WATTS-Vierkreisdiffraktometers (Mo-K_α-Strahlung, $\lambda_{K_\alpha 1}$ = 0,70926 Å, Zr-Filter, ω-2θ-Methode, Szintillationszähler). Es wurden die Intensitäten von 2753 nicht symmetrieäquivalenten Reflexen gemessen, was einem vollständigen Datensatz im Bereich $\sin\theta/\lambda$ von $\leq$ 0,62 Å^{-1} entsprach.

Zur laufenden Kontrolle wurde alle 40 Reflexe ein Referenzreflex gemessen.Jeder Reflex wurde mit 40 Schritten a 3 Sekunden, der Untergrund zu beiden Seiten des Reflexes je 12 Sekunden gemessen.
Der lineare Absorptionskoeffizient für Mo-K_α -Strahlung betrug μ=17,1cm^{-1},die minimalen und maximalen Absorptionen für den verwendeten Kristall betrugen $\mu \cdot R_{min}$ = 0,50 und $\mu \cdot R_{max}$ = 1,00. Da ein wesentlicher Einfluß der Absorption ausgeschlossen werden konnte,wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet.

Die Intensitäten wurden durch Lorentz-und Polarisationsfaktorkorrekturen zu relativen Strukturfaktoren reduziert.

4.3 Gang der Strukturbestimmung

Die Struktur wurde mit Patterson-und Fouriermethoden gelöst. Die Interpretation der Patterson zeigte,daß von den drei möglichen vierzähligen Punktlagen der Raumgruppe P4/m,die auf Spiegelebenen bzw.zweizähligen Achsen liegen,keine mit den Koordinaten für das Arsenatom vereinbart werden konnte. Die Erprobung der weiteren möglichen zweizähligen und einzähligen Punktlagen für die Koordinaten des Arsenatoms ergab, daß die Raumgruppe P4/m nicht in Frage kam.
Im weiteren Verlauf der Strukturuntersuchung erwies sich die Raumgruppe $P\bar{4}$ (Nr 81 der International Tables) als die richtige, was auch durch die Analyse des folgenden statistischen Intensitätstests untermauert wurde:

	E	E^2	E^2-1
$(As(Ph)_4)^+ (NSF_2NSO_2F)^-$	0,8836	1,00	0,7014
theoretisch zentrosymm.	0,7980	1,00	0,9680
theoret.nicht zentrosymm.	0,8860	1,00	0,7360

Die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{4}$ besitzt als Symmetrieelement eine vierzählige Inversionsdrehachse und damit erzeugte zweizählige Drehachsen.

Möglich sind folgende allgemeine Punktlagen:

1) x,y,z 2) $\bar{x},\bar{y},z$
3) $y,\bar{x},\bar{z}$ 4) $\bar{y},x,\bar{z}$

Folgende spezielle Punktlagen sind möglich,wobei die erste Zahl die Zähligkeit der Punktlage und das zweite Symbol das Symmetrieelement nach Hermann Mauguin vergl.28 bezeichnet:

a) 1 $\bar{4}$ 0,0,0
b) 1 $\bar{4}$ 0,0,1/2
c) 1 $\bar{4}$ 1/2,1/2,0
d) 1 $\bar{4}$ 1/2,1/2,1/2
e) 2 2 0,0,z und 0,0,$\bar{z}$
f) 2 2 1/2,1/2,z und 1/2,1/2,$\bar{z}$
g) 2 2 0,1/2,z und 1/2,0,$\bar{z}$

Die spezielle Punktlage g) (0,1/2,z und 1/2,0,$\bar{z}$) ließ sich mit der Patterson vereinbaren,wobei es zwei Möglichkeiten für den z-Parameter der Arsenatomkoordinaten gab.Die zweizähligen Punktlagen e) und f) waren kristallchemisch uninteressant,weil damit zwei Arsenatome in einem Abstand von ca.3,5 Å gelegen hätten.Die beiden einzähligen Punktlagen a) und b) konnten mit der Patterson vereinbart werden,wodurch auch der z-Parameter der zweizähligen Punktlage g) feststand.

Die so gewonnenen Koordinaten für die vier Arsenatome wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate isotrop verfeinert, wobei nur Reflexe bis zu einem maximalen $\sin\theta/\lambda$ von 0,4 verwendet wurden,was einer Anzahl von etwa 800 Reflexen entsprach. Alle Reflexe,deren Gewicht unter dem Wert 1.0 lagen,wurden 1,0 gesetzt.Durch Voruntersuchungen war geklärt worden,daß diese Rechenbedingungen optimal waren.Der so gewonnene R-Wert betrug 42%.
Eine anschließend gerechnete Differenzfourier zeigte keine Elektronendichtemaxima,die eindeutig als Schwefelatome identifizierbar gewesen wären.

Durch eine genaue Interpretierung der Patterson und weiteren kristallchemischen Überlegungen(z.B. sollte in einer ionischen AB-Verbindung der Abstand As···S möglichst hoch sein) konnten die beiden Schwefelatome lokalisiert werden.Eine weitere Verfeinerung der Arsen-und Schwefelkoordinaten ergab einen R-Wert von 32%.Aus der anschließenden Differenz-Synthese konnten alle weiteren Atompositionen lokalisiert werden,wobei zunächst kein Unterschied zwischen Fluor-,Stickstoff-und Sauerstoffatomen gemacht wurde,da deren Streuvermögen sich nicht wesentlich unterscheidet.
Bei Eingabe aller Atome,die teilweise noch nicht genau identifiziert worden waren,konvergierte der R-Wert für die isotrope Verfeinerung zu 10,2%.Aus einer anschließenden Abstands-und Winkelberechnung konnten aufgrund kristallchemischer Überlegungen alle Atome identifiziert werden.Die endgültigen R-Werte für die isotrope Verfeinerung konvergierten zu

R(1) = 10,6%
R(2) = 9,6%

Die anisotrope Verfeinerung mußte aufgrund der großen Anzahl der zu variierenden Parameter (309 Parameter) blockweise vor sich gehen.Es wurden zunächst die anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert,wobei für Atome auf speziellen Lagen die Regeln von Peterse und Palm[48] beachtet wurden.Danach erfolgte die Verfeinerung der x,y,z Parameter der Atome.Die R-Werte der endgültigenanisotropen Verfeinerung konvergierten zu

R(1) = 7,1%
R(2) = 6,6%,wobei die atomaren Streufaktoren

für Arsen und Schwefel auf den Effekt der anomalen Dispersion korrigiert wurden[43].
Auf eine genaue Positionierung aller Wasserstoffatome im $(As(Ph)_4)^+$-Kation wurde verzichtet,da sie nur einen geringen Anteil der Gesamtelektronendichte ausmachten.Dazu kam noch, daß die Anzahl der zu variierenden Parameter bei Eingabe der Wasserstoffatompositionen unverhältnismäßig hoch geworden wäre. Schon so lag die Rechenzeit für eine mit fünf Zyklen angesetzte anisotrope Verfeinerung aller Atome bei ca.80 Minuten.

Eine abschließende Differenz-Synthese zeigte Restelektronendichten von maximal 3,5 $e^-/Å^3$.

Die Parameter der Atome mit den isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 4.3.1 angegeben.Die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 4.3.2 aufgeführt. Tabelle 4.3.3 zeigt den Vergleich der beobachteten Strukturfaktoren mit den berechneten.

Tabelle 4.3.1 Koordinaten der Atome und isotrope Temperaturfaktoren(vergleiche dazu Abb.4.4.1 und 4.4.3)

(Angaben in Einheiten der Elementarzelle,in Klammern in dieser und den folgenden Tabellen Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegeben Stelle)

Atom	x	y	z	B (Å)
As(1)	0,00000	0,00000	0,00000	3,04(4)
As(2)	0,50000	0,50000	0,50000	3,51(4)
As(3)	0,00000	0,50000	-0,12711(13)	3,05(3)
S(1)	0,25743(15)	0,19023(13)	-0,03776(36)	5,96(8)
S(2)	0,23632(14)	0,30343(13)	-0,27061(36)	5,48(7)
F(1)	0,22083(67)	0,21694(49)	0,14183(123)	14,11(46)
F(2)	0,33065(48)	0,17111(43)	0,04508(183)	13,62(41)
F(3)	0,24286(46)	0,26044(39)	-0,45151(107)	12,43(40)
N	0,28261(44)	0,26578(45)	-0,12290(129)	6,16(27)
N(1)	0,21963(53)	0,13177(43)	-0,12970(168)	8,16(33)
O(1)	0,27334(44)	0,36694(40)	-0,31476(174)	9,15(31)
O(2)	0,16349(38)	0,31121(48)	-0,23959(168)	10,03(37)
C(11)	0,07922(37)	0,01798(36)	0,16223(110)	3,89(20)
C(12)	0,14000(42)	-0,02978(37)	0,16178(126)	4,17(22)
C(13)	0,07696(44)	0,07738(42)	0,28393(127)	4,45(22)
C(14)	0,13381(44)	0,09334(47)	0,40659(118)	4,69(25)
C(15)	0,19776(41)	-0,01419(49)	0,28620(132)	5,14(24)
C(16)	0,19448(46)	0,04590(52)	0,40626(123)	5,50(29)

Tabelle 4.3.1 Fortsetzung

Atom	x	y	z	B(Å)
C(21)	0,46678(37)	0,07770(38)	0,28663(106)	3,63(19)
C(22)	0,40846(41)	0,06013(45)	0,41522(107)	4,59(26)
C(23)	0,38396(43)	0,11612(49)	-0,46572(133)	5,54(28)
C(24)	0,41466(42)	0,18473(44)	-0,47548(154)	5,24(24)
C(25)	0,47112(45)	0,19765(41)	0,39593(132)	4,72(26)
C(26)	0,49742(41)	0,14408(39)	0,27449(120)	4,28(22)
C(31)	0,03565(33)	0,42424(33)	0,03311(110)	3,55(19)
C(32)	0,08858(39)	0,44307(39)	0,16693(118)	4,00(20)
C(33)	0,11513(45)	0,39088(48)	0,28454(135)	5,12(26)
C(34)	0,08679(48)	0,31908(46)	0,27541(129)	5,00(26)
C(35)	0,03143(47)	0,30169(41)	0,14790(131)	4,81(24)
C(36)	0,00630(38)	0,35594(37)	0,02203(124)	4,11(20)
C(41)	0,41724(36)	0,48236(41)	0,33998(113)	4,20(22)
C(42)	0,38563(43)	0,41706(45)	0,33945(150)	4,96(25)
C(43)	0,32327(50)	0,40681(54)	0,21676(158)	6,54(33)
C(44)	0,30201(53)	0,46272(65)	0,10260(136)	6,32(31)
C(45)	0,39603(44)	-0,46079(52)	0,22639(136)	5,31(27)
C(46)	0,33679(54)	-0,47192(64)	0,10285(140)	6,78(34)

Tabelle 4.3.2 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren($\times 10^4$ für alle Atome)

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
As(1)	21(0)	21(0)	180(3)	0	0	0
As(2)	24(0)	24(0)	213(3)	0	0	0
As(3)	22(0)	22(0)	189(2)	0	0	0
S(1)	54(1)	36(1)	255(6)	9(1)	11(2)	11(2)
S(2)	39(1)	38(1)	256(5)	7(1)	-12(2)	9(2)
F(1)	226(8)	74(3)	390(23)	1(4)	182(12)	-16(7)
F(2)	115(4)	73(3)	977(42)	28(3)	-194(13)	9(11)
F(3)	120(5)	81(3)	405(24)	32(3)	-36(10)	-59(8)
N	46(3)	48(3)	372(25)	-13(3)	-30(7)	20(7)
N(1)	70(4)	43(3)	525(35)	-6(3)	-4(11)	-22(9)
O(1)	64(3)	63(3)	584(28)	-9(3)	20(10)	56(10)
C(11)	28(2)	26(2)	176(16)	-3(2)	4(6)	-2(5)
C(12)	35(2)	25(2)	225(18)	-2(2)	27(6)	-2(6)
C(13)	34(3)	34(3)	229(18)	3(2)	-1(7)	-6(6)
C(14)	34(3)	43(3)	223(19)	-9(2)	-15(6)	-12(7)
C(15)	27(2)	52(4)	225(19)	4(2)	-13(6)	12(8)
C(16)	35(3)	52(4)	218(20)	-16(3)	-20(7)	11(7)
C(21)	27(2)	30(2)	172(15)	5(2)	-5(5)	-9(5)
C(22)	32(3)	41(3)	158(16)	-2(2)	6(5)	-9(6)
C(23)	32(3)	52(3)	239(21)	34(2)	-4(7)	-13(8)
C(24)	33(3)	38(3)	300(23)	5(2)	1(8)	-19(8)
C(25)	36(3)	29(3)	322(24)	-1(2)	6(7)	-13(7)
C(26)	28(2)	26(2)	254(19)	-5(2)	2(6)	-8(6)
C(31)	22(2)	23(2)	219(18)	4(2)	8(5)	9(5)
C(32)	32(2)	29(2)	202(17)	6(2)	-13(6)	13(6)
C(33)	34(3)	40(3)	239(19)	0(2)	-2(6)	-7(7)
C(34)	42(3)	40(3)	223(20)	9(2)	9(7)	14(7)
C(35)	43(3)	32(3)	244(20)	1(2)	-2(7)	6(7)
C(36)	33(2)	27(2)	226(18)	-1(2)	7(7)	2(6)
C(41)	24(2)	39(3)	187(16)	1(2)	16(5)	-1(1)
C(42)	29(2)	39(3)	336(24)	-11(2)	-10(7)	-16(8)
C(43)	38(3)	52(4)	318(25)	-6(3)	-6(8)	-29(9)

Tabelle 4.3.2 Fortsetzung

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(44)	38(3)	73(5)	243(2)	9(3)	-16(8)	-14(9)
C(45)	48(4)	31(3)	262(2)	-6(3)	28(8)	8(7)
C(46)	66(5)	45(4)	238(25)	-13(3)	-1(9)	19(8)

Aus den in Tabelle 4.3.2 angegeben Koeffizienten β_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren wurden für das als starre Einheit angenommene Anion die mittleren Schwingungsamplituden $\sqrt{\bar{U}^2}$ in Richtung der Hauptachsen ihrer Schwingungsellipsoide berechnet. Auf eine Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden des $(As(Ph)_4^+$-Kations wurde verzichtet.

In Tabelle 4.3.4 sind für alle Atome des $(NSF_2NSO_2F)^-$-Anions die Schwingungsamplituden und die Richtungen der Hauptachsen ihrer Schwingungsellipsoiden bezogen auf das orthogonale Achsensystem mit Achsen parallel a,b,c* angegeben.

Tabelle 4.3.4 Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) in Richtung der Schwingungsellipsoidhauptachsen (bezogen auf ein orthogonales Achsensystem mit Achsen parallel a,b,c*)

Atom	Achse	$\sqrt{\bar{U}^2}$	Richtungscosinus		
S(1)	1	0,3202	-0,8879	-0,3874	-0,2480
	2	0,2535	-0,3865	0,3361	0,8589
	3	0,2527	-0,2493	0,8585	-0,4482
S(2)	1	0,2809	-0,6685	-0,7036	-0,2409
	2	0,2562	-0,4289	0,1001	0,8978
	3	0,2294	-0,6076	0,7035	-0,3687

Tabelle 4.3.4 Fortsetzung

Atom	Achse	$\sqrt{\bar{U}^2}$	Richtungscosinus		
F(1)	1	0,6573	-0,9409	0,0078	-0,3387
	2	0,3581	-0,0542	-0,9903	-0,1280
	3	0,2325	-0,3344	0,1388	0,9322
F(2)	1	0,5968	0,6474	0,1165	-0,7532
	2	0,3885	0,3765	0,8103	0,4490
	3	0,2524	0,6627	-0,5743	0,4807
F(3)	1	0,4991	0,8167	0,5097	-0,2705
	2	0,3511	0,5686	-0,6314	0,5273
	3	0,2780	0,0980	-0,5844	-0,8055
N	1	0,3502	-0,5653	0,5214	0,6392
	2	0,2758	-0,2532	0,6278	-0,7360
	3	0,2397	-0,7851	-0,5779	-0,2229
N(1)	1	0,3692	-0,0133	-0,2260	0,9740
	2	0,3503	-0,9802	0,1953	0,0321
	3	0,2606	-0,1974	-0,9543	-0,2242
O(1)	1	0,4121	0,0557	0,5011	0,8636
	2	0,3484	0,8620	-0,4606	0,2117
	3	0,2731	0,5038	0,7326	-0,4576
O(2)	1	0,4584	-0,2439	-0,5767	-0,7797
	2	0,3455	-0,2474	-0,7403	0,6251
	3	0,2569	-0,9377	0,3454	0,0378

Für das als starre Einheit angenommene Anion $(NSF_2NSO_2F)^-$ wurden für $\underline{\omega}(rad^2)$ und $\underline{T}(Å^2)$ folgende Ergebnisse berechnet:

$$\underline{T} = \begin{pmatrix} 0,0428(112) & 0,0052(82) & 0,0091(84) \\ & 0,0733(85) & -0,0136(78) \\ & & 0,0681(87) \end{pmatrix}$$

$$\underline{\omega} = \begin{pmatrix} 0,1000(\ 28) & -0,0064(26) & 0,0035(27) \\ & 0,0640(42) & -0,0164(41) \\ & & 0,0239(41) \end{pmatrix}$$

4.4 Beschreibung und Diskussion der Struktur

Abb.4.4.1 zeigt die Projektion des Anions $(NSF_2NSO_2F)^-$ parallel (001);der besseren Übersicht wegen wurden alle Atome als Kugeln verschiedenen Durchmessers dargestellt. Abb.4.4.2 zeigt in der gleichen Projektion die Umgebung des Arsenatoms als $(As(Ph)_4)^+$-Kation.Abb. 4.4.3 schließlich zeigt den Inhalt der Elementarzelle parallel(001),wobei der Ursprung der Elementarzelle um 1/2,1/2, 0 verschoben wurde.Alle Atome sind hier in Form ihrer Schwingungsellipsoide dargestellt.
In Tabelle 4.4.1 sind die Bindungslängen,Bindungswinkel und nicht gebundenen Abstände innerhalb der Verbindung $(As(Ph)_4)^+(NSF_2NSO_2F)^-$ samt ihren Standardabweichungen aufgeführt.

Tabelle 4.3.3 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
0	0	1	989	1063	0	6	7	0	58	0	13	7	138	136
0	0	2	203	210	0	6	8	201	186	0	14	0	407	413
0	0	3	117	128	0	7	0	72	59	0	14	1	197	192
0	0	4	231	246	0	7	1	730	708	0	14	2	164	158
0	0	5	329	336	0	7	2	589	604	0	14	3	125	129
0	0	6	132	131	0	7	3	203	208	0	14	4	97	78
0	0	7	393	402	0	7	4	60	60	0	14	5	95	95
0	0	8	173	187	0	7	5	322	302	0	14	6	148	151
0	1	0	70	59	0	7	6	147	139	0	15	0	105	92
0	1	1	939	997	0	7	7	101	81	0	15	1	221	207
0	1	2	251	236	0	7	8	54	27	0	15	2	188	18
0	1	3	237	233	0	8	0	726	687	0	15	3	230	21
0	1	4	54	50	0	8	1	175	211	0	15	4	38	5
0	1	5	384	414	0	8	2	475	465	0	15	5	175	181
0	1	6	239	239	0	8	3	272	249	0	15	6	99	104
0	1	7	329	342	0	8	4	267	269	0	16	0	504	491
0	1	8	52	39	0	8	5	257	244	0	16	1	165	169
0	2	0	377	326	0	8	6	228	219	0	16	2	245	235
0	2	1	206	205	0	8	7	116	90	0	16	3	64	42
0	2	2	241	235	0	8	8	142	146	0	16	4	76	79
0	2	3	290	266	0	9	0	92	122	0	16	5	107	89
0	2	4	231	245	0	9	1	677	664	0	16	6	73	62
0	2	5	73	76	0	9	2	435	430	0	17	0	30	6
0	2	6	302	297	0	9	3	227	231	0	17	1	210	211
0	2	7	97	98	0	9	4	53	22	0	17	2	242	241
0	2	8	161	138	0	9	5	255	254	0	17	3	218	207
0	3	0	0	53	0	9	6	154	156	0	17	4	39	41
0	3	1	856	826	0	9	7	131	141	0	17	5	130	117
0	3	2	252	309	0	9	8	22	33	0	18	0	80	71
0	3	3	661	643	0	10	0	1061	1075	0	18	1	111	127
0	3	4	175	173	0	10	1	368	368	0	18	2	167	15
0	3	5	287	302	0	10	2	121	126	0	18	3	149	14
0	3	6	197	207	0	10	3	204	192	0	18	4	54	2
0	3	7	167	172	0	10	4	186	195	0	18	5	72	6
0	3	8	93	107	0	10	5	293	301	0	19	0	85	8
0	4	0	1476	1647	0	10	6	141	137	0	19	1	138	14
0	4	1	1234	1247	0	10	7	98	108	0	19	2	184	18
0	4	2	623	632	0	11	0	54	33	0	19	3	226	22
0	4	3	391	368	0	11	1	564	548	0	19	4	58	
0	4	4	68	68	0	11	2	485	476	0	20	0	273	26
0	4	5	204	218	0	11	3	439	411	0	20	1	114	10
0	4	6	178	186	0	11	4	63	63	0	20	2	129	11
0	4	7	159	160	0	11	5	252	247	0	20	3	76	5
0	4	8	181	188	0	11	6	123	123	0	20	4	0	4
0	5	0	0	90	0	11	7	140	114	0	21	0	14	3
0	5	1	1195	1232	0	12	0	763	719	0	21	1	120	13
0	5	2	932	905	0	12	1	285	285	0	21	2	28	6
0	5	3	476	467	0	12	2	310	297	0	21	3	120	11
0	5	4	187	172	0	12	3	123	130	0	22	0	200	20
0	5	5	443	454	0	12	4	217	214	0	22	1	65	7
0	5	6	375	372	0	12	5	144	135	0	22	2	87	9
0	5	7	147	125	0	12	6	124	137	1	0	0	71	5
0	5	8	19	27	0	12	7	63	64	1	0	1	961	99
0	6	0	662	692	0	13	0	111	81	1	0	2	264	28
0	6	1	1000	977	0	13	1	343	354	1	0	3	247	26
0	6	2	486	497	0	13	2	552	567	1	0	4	32	5
0	6	3	257	253	0	13	3	219	219	1	0	5	383	40
0	6	4	247	236	0	13	4	73	93	1	0	6	245	23
0	6	5	333	333	0	13	5	61	49	1	0	7	342	34
0	6	6	171	175	0	13	6	192	171	1	0	8	28	3

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
1	1	0	0	93	1	7	6	185	173	1	15	0	123	11
1	1	1	752	760	1	7	7	97	102	1	15	1	264	262
1	1	2	88	86	1	7	8	0	32	1	15	2	214	219
1	1	3	193	188	1	8	0	135	157	1	15	3	203	199
1	1	4	446	451	1	8	1	498	509	1	15	4	336	335
1	1	5	421	416	1	8	2	636	672	1	15	5	62	67
1	1	6	203	199	1	8	3	312	308	1	15	6	55	50
1	1	7	175	181	1	8	4	135	153	1	16	0	70	05
1	1	8	49	33	1	8	5	362	365	1	16	1	334	347
1	2	0	0	0	1	8	6	123	112	1	16	2	124	144
1	2	1	618	589	1	8	7	116	108	1	16	3	229	228
1	2	2	1219	1185	1	8	8	52	30	1	16	4	47	18
1	2	3	487	464	1	9	0	784	774	1	16	5	140	129
1	2	4	134	128	1	9	1	414	370	1	16	6	142	122
1	2	5	209	210	1	9	2	267	295	1	17	0	169	171
1	2	6	307	315	1	9	3	522	520	1	17	1	157	146
1	2	7	284	272	1	9	4	708	698	1	17	2	239	230
1	2	8	0	29	1	9	5	209	211	1	17	3	134	118
1	3	0	170	164	1	9	6	124	116	1	17	4	239	246
1	3	1	655	634	1	9	7	58	38	1	17	5	117	119
1	3	2	730	750	1	9	8	13	21	1	18	0	89	67
1	3	3	209	195	1	10	0	121	130	1	18	1	56	97
1	3	4	821	842	1	10	1	271	289	1	18	2	238	217
1	3	5	283	267	1	10	2	479	479	1	18	3	206	199
1	3	6	234	241	1	10	3	560	554	1	18	4	0	16
1	3	7	89	88	1	10	4	98	99	1	18	5	93	105
1	3	8	71	70	1	10	5	183	183	1	19	0	29	20
1	4	0	177	153	1	10	6	93	102	1	19	1	79	82
1	4	1	1568	1608	1	10	7	160	144	1	19	2	132	126
1	4	2	64	80	1	11	0	189	193	1	19	3	157	150
1	4	3	409	449	1	11	1	301	309	1	19	4	279	277
1	4	4	104	103	1	11	2	296	314	1	20	0	0	6
1	4	5	228	218	1	11	3	194	196	1	20	1	133	174
1	4	6	239	228	1	11	4	263	271	1	20	2	129	123
1	4	7	102	86	1	11	5	136	139	1	20	3	176	159
1	4	8	53	30	1	11	6	136	143	1	20	4	19	7
1	5	0	766	799	1	11	7	59	70	1	21	0	113	87
1	5	1	49	81	1	12	0	96	114	1	21	1	75	77
1	5	2	481	492	1	12	1	440	427	1	21	2	144	140
1	5	3	292	291	1	12	2	306	307	1	21	3	97	81
1	5	4	794	783	1	12	3	294	307	1	22	0	0	21
1	5	5	162	162	1	12	4	87	102	1	22	1	93	81
1	5	6	157	141	1	12	5	226	219	1	22	2	122	97
1	5	7	62	71	1	12	6	210	204	2	0	0	330	326
1	5	8	0	17	1	12	7	127	130	2	0	1	198	161
1	6	0	15	39	1	13	0	247	235	2	0	2	237	206
1	6	1	738	710	1	13	1	245	256	2	0	3	296	292
1	6	2	770	771	1	13	2	197	192	2	0	4	227	240
1	6	3	377	335	1	13	3	104	171	2	0	5	73	55
1	6	4	58	60	1	13	4	387	366	2	0	6	304	300
1	6	5	225	239	1	13	5	56	53	2	0	7	97	104
1	6	6	180	184	1	13	6	139	141	2	0	8	154	151
1	6	7	191	194	1	13	7	61	32	2	1	0	67	52
1	6	8	38	30	1	14	0	200	220	2	1	1	445	429
1	7	0	503	502	1	14	1	444	447	2	1	2	1227	1208
1	7	1	452	401	1	14	2	391	396	2	1	3	468	495
1	7	2	377	383	1	14	3	310	294	2	1	4	112	100
1	7	3	354	338	1	14	4	24	53	2	1	5	357	367
1	7	4	255	278	1	14	5	213	203	2	1	6	134	131
1	7	5	263	269	1	14	6	111	98	2	1	7	131	130

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCA
2	1	8	61	53	2	8	6	124	115	2	16	3	188	16
2	2	1	890	874	2	8	7	49	50	2	16	4	59	5
2	2	2	627	631	2	8	8	156	157	2	16	5	109	8
2	2	3	252	238	2	9	0	93	99	2	16	6	71	5
2	2	4	283	279	2	9	1	546	547	2	17	0	44	3
2	2	5	187	196	2	9	2	536	547	2	17	1	197	19
2	2	6	211	231	2	9	3	598	583	2	17	2	213	21
2	2	7	186	169	2	9	4	24	29	2	17	3	230	22
2	2	8	170	173	2	9	5	247	243	2	17	4	0	2
2	3	0	109	121	2	9	6	21	44	2	17	5	130	1
2	3	1	1107	1168	2	9	7	115	95	2	18	0	317	3
2	3	2	520	480	2	10	0	696	707	2	18	1	128	14
2	3	3	313	265	2	10	1	277	280	2	18	2	197	18
2	3	4	68	62	2	10	2	352	347	2	18	3	98	9
2	3	5	345	347	2	10	3	375	355	2	18	4	57	4
2	3	6	392	393	2	10	4	289	280	2	18	5	46	6
2	3	7	121	131	2	10	5	135	123	2	19	0	8	2
2	3	8	14	20	2	10	6	137	138	2	19	1	204	18
2	4	0	1006	1037	2	10	7	53	47	2	19	2	81	7
2	4	1	597	564	2	11	0	97	112	2	19	3	153	15
2	4	2	515	487	2	11	1	384	433	2	19	4	77	5
2	4	3	243	277	2	11	2	349	366	2	20	0	275	28
2	4	4	433	424	2	11	3	179	191	2	20	1	81	9
2	4	5	157	164	2	11	4	81	89	2	20	2	114	10
2	4	6	240	243	2	11	5	168	174	2	20	3	84	9
2	4	7	44	16	2	11	6	102	111	2	20	4	0	4
2	4	8	172	153	2	11	7	119	124	2	21	0	0	
2	5	0	166	170	2	12	0	697	662	2	21	1	99	9
2	5	1	518	431	2	12	1	324	314	2	21	2	0	6
2	5	2	1019	957	2	12	2	137	145	2	21	3	129	13
2	5	3	1064	1081	2	12	3	206	199	2	22	0	179	17
2	5	4	63	45	2	12	4	79	97	2	22	1	50	5
2	5	5	333	340	2	12	5	155	163	2	22	2	98	8
2	5	6	22	33	2	12	6	106	129	3	0	0	0	5
2	5	7	130	124	2	12	7	112	87	3	0	1	877	86
2	5	8	0	9	2	13	0	60	54	3	0	2	237	25
2	6	0	1423	1423	2	13	1	510	511	3	0	3	662	62
2	6	1	546	540	2	13	2	225	206	3	0	4	174	17
2	6	2	435	437	2	13	3	160	150	3	0	6	180	20
2	6	3	669	673	2	13	4	44	32	3	0	7	162	15
2	6	4	55	30	2	13	5	196	186	3	0	8	111	10
2	6	5	160	175	2	13	6	133	139	3	1	0	532	54
2	6	6	173	170	2	13	7	38	61	3	1	1	2072	224
2	6	7	143	132	2	14	0	390	398	3	1	2	524	52
2	6	8	168	186	2	14	1	293	301	3	1	3	439	42
2	7	0	187	194	2	14	2	295	285	3	1	4	793	80
2	7	1	565	573	2	14	3	79	88	3	1	5	314	31
2	7	2	559	532	2	14	4	62	62	3	1	6	196	19
2	7	3	572	555	2	14	5	112	117	3	1	7	92	9
2	7	4	177	186	2	14	6	126	115	3	1	8	171	15
2	7	5	237	228	2	15	0	166	167	3	2	0	46	4
2	7	6	237	255	2	15	1	148	145	3	2	1	2028	217
2	7	7	185	195	2	15	2	442	461	3	2	2	874	81
2	7	8	0	39	2	15	3	269	278	3	2	3	379	37
2	8	0	485	491	2	15	4	73	58	3	2	4	232	22
2	8	1	365	354	2	15	5	99	101	3	2	5	382	36
2	8	2	345	353	2	15	6	102	90	3	2	6	259	24
2	8	3	330	321	2	16	0	363	359	3	2	7	144	14
2	8	4	176	185	2	16	1	133	125	3	2	8	80	6
2	8	5	158	156	2	16	2	180	200	3	3	0	525	54

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
3	3	1	713	714	3	9	7	61	58	3	13	0	41	4
3	3	2	626	609	3	10	0	213	227	3	13	1	177	168
3	3	3	324	331	3	10	1	428	477	3	13	2	140	141
3	3	4	543	515	3	10	2	258	261	3	13	3	229	221
3	3	5	349	345	3	10	3	397	403	3	13	4	26	13
3	3	6	221	213	3	10	4	71	76	3	18	5	122	109
3	3	7	62	89	3	10	5	292	288	3	19	0	134	109
3	3	8	70	50	3	10	6	124	141	3	19	1	118	101
3	4	0	103	39	3	10	7	116	133	3	19	2	147	137
3	4	1	698	640	3	11	0	581	574	3	19	3	83	93
3	4	2	1179	1196	3	11	1	244	251	3	19	4	180	186
3	4	3	351	397	3	11	2	306	316	3	20	0	49	19
3	4	4	122	112	3	11	3	394	389	3	20	1	104	113
3	4	5	184	209	3	11	4	591	569	3	20	2	78	72
3	4	6	149	148	3	11	5	64	47	3	20	3	114	115
3	4	7	113	126	3	11	6	84	76	3	20	4	0	7
3	4	8	71	58	3	11	7	0	21	3	21	0	26	75
3	5	0	77	85	3	12	0	65	56	3	21	1	94	70
3	5	1	371	386	3	12	1	329	328	3	21	2	97	94
3	5	2	554	468	3	12	2	549	544	3	21	3	120	110
3	5	3	553	538	3	12	3	524	516	3	22	0	0	3
3	5	4	789	764	3	12	4	61	53	3	22	1	132	125
3	5	5	204	212	3	12	5	226	225	4	0	0	1525	1647
3	5	6	169	170	3	12	6	0	25	4	0	1	1242	1210
3	5	7	89	83	3	12	7	116	86	4	0	2	624	611
3	5	8	52	46	3	13	0	107	92	4	0	3	397	393
3	6	0	106	112	3	13	1	80	85	4	0	4	76	82
3	6	1	845	865	3	13	2	305	304	4	0	5	190	204
3	6	2	863	868	3	13	3	104	110	4	0	6	198	197
3	6	3	438	449	3	13	4	339	321	4	0	7	180	159
3	6	4	148	131	3	13	5	157	163	4	0	8	163	138
3	6	5	481	479	3	13	6	117	109	4	1	0	20	14
3	6	6	204	205	3	13	7	65	83	4	1	1	932	994
3	6	7	61	41	3	14	0	49	15	4	1	2	799	811
3	6	8	59	28	3	14	1	457	443	4	1	3	243	252
3	7	0	257	255	3	14	2	317	317	4	1	4	139	134
3	7	1	264	276	3	14	3	250	265	4	1	5	273	261
3	7	2	582	597	3	14	4	72	42	4	1	6	332	330
3	7	3	430	407	3	14	5	199	195	4	1	7	219	212
3	7	4	683	675	3	14	6	202	184	4	1	8	73	86
3	7	5	266	261	3	15	0	186	177	4	2	0	497	515
3	7	6	85	87	3	15	1	237	240	4	2	1	305	331
3	7	7	106	107	3	15	2	212	215	4	2	2	451	452
3	7	8	0	29	3	15	3	40	75	4	2	3	307	283
3	8	0	56	22	3	15	4	248	231	4	2	4	239	219
3	8	1	388	340	3	15	5	106	106	4	2	5	313	282
3	8	2	783	814	3	15	6	96	103	4	2	6	207	197
3	8	3	688	676	3	16	0	64	29	4	2	7	0	24
3	8	4	78	84	3	16	1	193	188	4	2	8	192	196
3	8	5	210	200	3	16	2	212	220	4	3	0	166	148
3	8	6	140	135	3	16	3	220	221	4	3	1	730	653
3	8	7	117	109	3	16	4	46	23	4	3	2	596	597
3	8	8	32	40	3	16	5	141	163	4	3	3	960	969
3	9	0	90	118	3	16	6	41	52	4	3	4	140	137
3	9	1	597	600	3	17	0	134	134	4	3	5	293	296
3	9	2	366	361	3	17	1	32	41	4	3	6	163	157
3	9	3	331	324	3	17	2	172	163	4	3	7	143	159
3	9	4	599	608	3	17	3	177	167	4	3	9	0	13
3	9	5	107	107	3	17	4	304	309	4	4	0	1239	1215
3	9	6	120	98	3	17	5	84	99	4	4	1	752	300

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCA
4	4	2	697	678	4	11	1	480	463	4	19	4	62	2
4	4	3	524	515	4	11	2	444	429	4	20	0	267	25
4	4	4	188	167	4	11	3	476	471	4	20	1	116	11
4	4	5	187	182	4	11	4	75	94	4	20	2	104	9
4	4	6	149	156	4	11	5	268	269	4	20	3	67	6
4	4	7	136	135	4	11	6	105	118	4	21	0	35	3
4	4	8	157	166	4	11	7	34	53	4	21	1	143	14
4	5	0	196	186	4	12	0	261	273	4	21	2	58	7
4	5	1	125	152	4	12	1	73	59	4	21	3	111	10
4	5	2	318	295	4	12	2	391	403	4	22	0	200	20
4	5	3	853	864	4	12	3	365	371	4	22	1	111	1
4	5	4	170	168	4	12	4	96	112	5	0	0	0	5
4	5	5	270	273	4	12	5	120	121	5	0	1	1195	119
4	5	6	238	224	4	12	6	132	139	5	0	2	946	94
4	5	7	258	268	4	12	7	0	21	5	0	3	483	51
4	5	8	35	7	4	13	0	104	96	5	0	4	169	17
4	6	0	1093	1092	4	13	1	175	203	5	0	5	435	43
4	6	1	403	420	4	13	2	375	392	5	0	6	372	36
4	6	2	509	493	4	13	3	188	200	5	0	7	129	13
4	6	3	293	274	4	13	4	82	80	5	0	8	0	2
4	6	4	131	128	4	13	5	191	180	5	1	0	816	78
4	6	5	108	101	4	13	6	55	75	5	1	1	761	74
4	6	6	70	54	4	13	7	108	110	5	1	2	695	66
4	6	7	119	119	4	14	0	654	669	5	1	3	111	13
4	6	8	174	172	4	14	1	241	238	5	1	4	339	34
4	7	0	37	29	4	14	2	82	109	5	1	5	266	26
4	7	1	316	267	4	14	3	92	69	5	1	6	145	12
4	7	2	392	398	4	14	4	183	174	5	1	7	117	13
4	7	3	715	728	4	14	5	165	176	5	1	8	60	3
4	7	4	30	35	4	14	6	122	118	5	2	0	73	2
4	7	5	127	135	4	15	0	46	38	5	2	1	58	8
4	7	6	77	45	4	15	1	363	341	5	2	2	1011	97
4	7	7	110	98	4	15	2	173	175	5	2	3	654	65
4	7	8	0	10	4	15	3	237	235	5	2	4	84	8
4	8	0	332	365	4	15	4	26	38	5	2	5	401	39
4	8	1	101	84	4	15	5	161	158	5	2	6	158	15
4	8	2	361	354	4	15	6	80	86	5	2	7	113	10
4	8	3	488	492	4	16	0	398	369	5	2	8	44	4
4	8	4	269	269	4	16	1	220	211	5	3	0	591	55
4	8	5	109	112	4	16	2	252	259	5	3	1	291	26
4	8	6	117	126	4	16	3	89	83	5	3	2	502	48
4	8	7	0	53	4	16	4	99	86	5	3	3	683	68
4	8	8	125	131	4	16	5	90	83	5	3	4	704	76
4	9	0	134	137	4	16	6	71	73	5	3	5	297	31
4	9	1	639	617	4	17	0	57	6	5	3	6	57	8
4	9	2	80	111	4	17	1	158	156	5	3	7	111	10
4	9	3	265	257	4	17	2	201	194	5	3	8	0	1
4	9	4	0	39	4	17	3	189	187	5	4	0	190	18
4	9	5	101	89	4	17	4	46	56	5	4	1	675	64
4	9	6	186	199	4	17	5	138	124	5	4	2	621	61
4	9	7	105	109	4	18	0	217	225	5	4	3	524	52
4	10	0	614	634	4	18	1	105	127	5	4	4	56	5
4	10	1	477	451	4	18	2	149	150	5	4	5	441	44
4	10	2	309	310	4	18	3	111	117	5	4	6	110	11
4	10	3	127	151	4	18	4	10	56	5	4	7	76	6
4	10	4	62	55	4	18	5	75	50	5	4	8	47	3
4	10	5	72	69	4	19	0	0	3	5	5	0	240	27
4	10	6	102	73	4	19	1	209	195	5	5	1	622	58
4	10	7	100	78	4	19	2	177	174	5	5	2	637	62
4	11	0	47	57	4	19	3	126	120	5	5	3	363	36

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
5	5	4	528	531	5	12	5	200	205	6	0	4	240	234
5	5	5	64	56	5	12	6	133	105	6	0	5	320	310
5	5	6	108	109	5	12	7	100	107	6	0	6	174	193
5	5	7	103	30	5	13	0	181	199	6	0	7	64	56
5	5	8	35	50	5	13	1	309	322	6	0	8	180	196
5	6	0	71	76	5	13	2	224	219	6	1	0	63	62
5	6	1	529	495	5	13	3	60	72	6	1	1	437	428
5	6	2	651	623	5	13	4	142	124	6	1	2	306	307
5	6	3	602	565	5	13	5	224	202	6	1	3	654	670
5	6	4	137	139	5	13	6	138	134	6	1	4	134	119
5	6	5	201	197	5	14	0	0	28	6	1	5	333	348
5	6	6	174	157	5	14	1	382	396	6	1	6	96	97
5	6	7	179	165	5	14	2	532	531	6	1	7	111	109
5	6	8	0	45	5	14	3	184	180	6	1	8	0	15
5	7	0	257	238	5	14	4	46	48	6	2	0	589	685
5	7	1	398	422	5	14	5	212	200	6	2	1	216	237
5	7	2	258	265	5	14	6	87	91	6	2	2	903	784
5	7	3	432	431	5	15	0	112	101	6	2	3	304	300
5	7	4	802	808	5	15	1	129	137	6	2	4	165	174
5	7	5	67	97	5	15	2	160	159	6	2	5	205	204
5	7	6	76	80	5	15	3	113	101	6	2	6	160	171
5	7	7	89	86	5	15	4	276	275	6	2	7	126	105
5	7	8	53	16	5	15	5	99	118	6	2	8	154	173
5	8	0	0	71	5	15	6	61	70	6	3	0	69	70
5	8	1	721	748	5	16	0	40	32	6	3	1	703	714
5	8	2	247	271	5	16	1	279	279	6	3	2	526	460
5	8	3	670	694	5	16	2	85	87	6	3	3	321	299
5	8	4	102	79	5	16	3	171	164	6	3	4	165	169
5	8	5	218	217	5	16	4	0	24	6	3	5	361	348
5	8	6	157	156	5	16	5	123	121	6	3	6	270	291
5	8	7	51	93	5	17	0	99	104	6	3	7	170	165
5	9	0	47	31	5	17	1	246	221	6	3	8	19	10
5	9	1	205	225	5	17	2	176	168	6	4	0	702	728
5	9	2	330	312	5	17	3	60	33	6	4	1	353	309
5	9	3	299	312	5	17	4	196	170	6	4	2	240	247
5	9	4	741	745	5	17	5	59	68	6	4	3	120	119
5	9	5	92	98	5	18	0	99	44	6	4	4	215	233
5	9	6	94	93	5	18	1	135	131	6	4	5	278	287
5	9	7	44	61	5	18	2	121	98	6	4	6	164	158
5	10	0	73	69	5	18	3	161	168	6	4	7	80	81
5	10	1	224	217	5	18	4	0	16	6	4	8	145	155
5	10	2	412	375	5	18	5	47	93	6	5	0	130	145
5	10	3	466	469	5	19	0	94	89	6	5	1	513	491
5	10	4	77	75	5	19	1	73	91	6	5	2	471	490
5	10	5	63	62	5	19	2	102	87	6	5	3	473	474
5	10	6	70	66	5	19	3	119	126	6	5	4	198	193
5	10	7	95	85	5	19	4	240	236	6	5	5	192	195
5	11	0	103	122	5	20	0	95	44	6	5	6	51	33
5	11	1	301	293	5	20	1	179	157	6	5	7	129	116
5	11	2	319	336	5	20	2	84	85	6	5	8	54	30
5	11	3	468	477	5	20	3	145	126	6	6	0	925	917
5	11	4	535	545	5	21	0	90	84	6	6	1	418	429
5	11	5	254	253	5	21	1	87	74	6	6	2	427	415
5	11	6	72	65	5	21	2	114	102	6	6	3	331	331
5	11	7	85	57	5	22	0	0	5	6	6	4	86	93
5	12	0	151	175	5	22	1	81	84	6	6	5	146	149
5	12	1	359	349	6	0	0	671	692	6	6	6	135	141
5	12	2	299	309	6	0	1	1009	988	6	6	7	139	130
5	12	3	126	129	6	0	2	480	493	6	6	8	135	140
5	12	4	192	194	6	0	3	249	225	6	7	0	44	33

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
6	7	1	561	554	6	14	6	144	131	7	2	5	403	406
6	7	2	275	256	6	15	0	66	59	7	2	6	225	223
6	7	3	381	361	6	15	1	180	186	7	2	7	78	91
6	7	4	40	33	6	15	2	154	139	7	2	8	66	22
6	7	5	171	175	6	15	3	152	163	7	3	0	95	93
6	7	6	290	284	6	15	4	0	47	7	3	1	556	569
6	7	7	139	137	6	15	5	117	119	7	3	2	543	520
6	8	0	714	742	6	15	6	94	97	7	3	3	123	127
6	8	1	520	543	6	16	0	485	484	7	3	4	152	132
6	8	2	253	250	6	16	1	226	233	7	3	5	180	18
6	8	3	86	87	6	16	2	72	107	7	3	6	222	230
6	8	4	389	417	6	16	3	0	33	7	3	7	76	78
6	8	5	154	142	6	16	4	65	68	7	3	8	63	19
6	8	6	84	90	6	16	5	99	79	7	4	0	49	33
6	8	7	107	112	6	17	0	15	23	7	4	1	660	625
6	9	0	0	64	6	17	1	298	297	7	4	2	613	571
6	9	1	476	481	6	17	2	200	194	7	4	3	285	267
6	9	2	442	441	6	17	3	139	129	7	4	4	60	58
6	9	3	586	601	6	17	4	0	7	7	4	5	261	263
6	9	4	69	44	6	17	5	120	124	7	4	6	292	295
6	9	5	177	177	6	18	0	289	286	7	4	7	163	150
6	9	6	106	94	6	18	1	161	150	7	4	8	57	43
6	9	7	82	65	6	18	2	150	141	7	5	0	327	337
6	10	0	74	90	6	18	3	29	58	7	5	1	377	359
6	10	1	187	133	6	18	4	54	38	7	5	2	308	289
6	10	2	318	307	6	19	0	49	62	7	5	3	352	372
6	10	3	369	361	6	19	1	186	183	7	5	4	698	716
6	10	4	179	192	6	19	2	120	126	7	5	5	118	116
6	10	5	75	91	6	19	3	118	122	7	5	6	135	122
6	10	6	111	122	6	19	4	45	33	7	5	7	8	43
6	10	7	37	36	6	20	0	340	327	7	5	8	49	20
6	11	0	60	93	6	20	1	92	99	7	6	0	70	56
6	11	1	323	322	6	20	2	88	70	7	6	1	564	588
6	11	2	244	246	6	20	3	51	51	7	6	2	102	110
6	11	3	479	493	6	21	0	0	37	7	6	3	508	521
6	11	4	120	133	6	21	1	112	123	7	6	4	82	88
6	11	5	269	271	6	21	2	57	98	7	6	5	257	265
6	11	6	138	139	7	0	0	0	59	7	6	6	155	154
6	11	7	110	95	7	0	1	729	710	7	6	7	96	97
6	12	0	1027	1010	7	0	2	585	606	7	7	0	561	522
6	12	1	342	317	7	0	3	200	218	7	7	1	280	286
6	12	2	219	229	7	0	4	65	57	7	7	2	396	400
6	12	3	42	33	7	0	5	317	308	7	7	3	92	78
6	12	4	159	171	7	0	6	128	124	7	7	4	401	378
6	12	5	121	115	7	0	7	92	65	7	7	5	147	143
6	12	6	106	91	7	0	8	0	26	7	7	6	121	110
6	12	7	117	96	7	1	0	309	349	7	7	7	103	104
6	13	0	103	119	7	1	1	334	319	7	8	0	67	55
6	13	1	469	448	7	1	2	669	616	7	8	1	266	254
6	13	2	245	232	7	1	3	458	454	7	8	2	405	399
6	13	3	126	116	7	1	4	662	684	7	8	3	407	412
6	13	4	61	78	7	1	5	195	198	7	8	4	86	85
6	13	5	206	210	7	1	6	145	143	7	8	5	184	176
6	13	6	160	159	7	1	7	79	63	7	8	6	201	206
6	14	0	326	361	7	1	8	0	33	7	8	7	145	155
6	14	1	156	143	7	2	0	82	87	7	9	0	258	246
6	14	2	249	238	7	2	1	846	851	7	9	1	405	392
6	14	3	58	49	7	2	2	671	648	7	9	2	309	297
6	14	4	86	54	7	2	3	150	181	7	9	3	276	297
6	14	5	37	70	7	2	4	64	64	7	9	4	548	557

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
7	9	5	199	205	7	18	1	123	103	8	4	3	154	155
7	9	6	100	83	7	18	2	96	112	8	5	0	36	35
7	9	7	108	77	7	18	3	163	167	8	5	1	713	670
7	10	0	78	67	7	18	4	51	27	8	5	2	376	381
7	10	1	188	202	7	19	0	110	108	8	5	3	273	284
7	10	2	287	302	7	19	1	123	113	8	5	4	67	84
7	10	3	265	260	7	19	2	105	87	8	5	5	293	283
7	10	4	0	13	7	19	3	46	31	8	5	6	257	269
7	10	5	126	162	7	19	4	136	118	8	5	7	115	129
7	10	6	108	110	7	20	0	70	30	8	6	0	1140	1141
7	10	7	71	85	7	20	1	103	117	8	6	1	532	515
7	11	0	44	57	7	20	2	78	88	8	6	2	314	340
7	11	1	306	324	7	20	3	99	101	8	6	3	121	98
7	11	2	356	360	7	21	0	0	12	8	6	4	153	141
7	11	3	151	141	7	21	1	46	52	8	6	5	78	94
7	11	4	278	274	7	21	2	36	81	8	6	6	129	121
7	11	5	77	84	8	0	0	725	687	8	6	7	109	120
7	11	6	94	94	8	0	1	169	191	8	7	0	100	104
7	11	7	0	52	8	0	2	463	454	8	7	1	343	353
7	12	0	45	46	8	0	3	259	232	8	7	2	290	319
7	12	1	378	373	8	0	4	264	271	8	7	3	372	364
7	12	2	291	304	8	0	5	253	262	8	7	4	0	7
7	12	3	122	131	8	0	6	223	216	8	7	5	208	224
7	12	4	0	29	8	0	7	75	82	8	7	6	98	97
7	12	5	221	212	8	0	8	143	143	8	7	7	123	126
7	12	6	104	107	8	1	0	76	72	8	8	0	706	634
7	13	0	95	113	8	1	1	683	687	8	8	1	88	93
7	13	1	282	291	8	1	2	553	586	8	8	2	362	343
7	13	2	250	256	8	1	3	319	337	8	8	3	382	363
7	13	3	141	148	8	1	4	38	54	8	8	4	95	80
7	13	4	286	290	8	1	5	295	310	8	8	5	144	133
7	13	5	155	156	8	1	6	218	232	8	8	6	137	139
7	13	6	95	81	8	1	7	117	116	8	8	7	88	89
7	14	0	0	2	8	1	8	0	12	8	9	0	37	5
7	14	1	280	317	8	2	0	538	472	8	9	1	464	442
7	14	2	262	249	8	2	1	614	640	8	9	2	392	396
7	14	3	136	145	8	2	2	460	418	8	9	3	305	319
7	14	4	39	17	8	2	3	91	106	8	9	4	143	139
7	14	5	168	156	8	2	4	214	227	8	9	5	296	286
7	14	6	174	186	8	2	5	284	276	8	9	6	67	69
7	15	0	171	192	8	2	6	207	211	8	9	7	0	64
7	15	1	286	283	8	2	7	58	72	8	10	0	1044	1046
7	15	2	128	132	8	2	8	170	181	8	10	1	367	370
7	15	3	128	143	8	3	0	56	53	8	10	2	244	234
7	15	4	215	193	8	3	1	659	640	8	10	3	139	121
7	15	5	50	80	8	3	2	506	479	8	10	4	185	193
7	15	6	92	94	8	3	3	176	196	8	10	5	158	173
7	16	0	91	98	8	3	4	75	77	8	10	6	86	89
7	16	1	235	231	8	3	5	226	224	8	10	7	127	111
7	16	2	118	124	8	3	6	138	131	8	11	0	69	79
7	16	3	181	182	8	3	7	89	106	8	11	1	342	331
7	16	4	36	14	8	3	8	95	26	8	11	2	193	189
7	16	5	114	116	8	4	0	799	761	8	11	3	256	259
7	17	0	50	39	8	4	1	488	484	8	11	4	104	97
7	17	1	119	114	8	4	2	328	328	8	11	5	272	271
7	17	2	149	138	8	4	3	305	315	8	11	6	112	110
7	17	3	147	134	8	4	4	118	98	8	11	7	110	95
7	17	4	253	254	8	4	5	242	250	8	12	0	214	213
7	17	5	79	46	8	4	6	186	187	8	12	1	120	118
7	18	0	61	69	8	4	7	82	84	8	12	2	340	340

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
8	12	3	237	216	9	1	2	434	420	9	8	5	246	242
8	12	4	298	283	9	1	3	25	10	9	8	6	78	93
8	12	5	70	63	9	1	4	177	188	9	8	7	94	94
8	12	6	129	127	9	1	5	142	154	9	9	0	69	56
8	13	0	53	39	9	1	6	190	196	9	9	1	182	192
8	13	1	260	262	9	1	7	117	126	9	9	2	290	295
8	13	2	198	189	9	1	8	50	36	9	9	3	265	286
8	13	3	176	184	9	2	0	58	55	9	9	4	310	300
8	13	4	0	18	9	2	1	580	593	9	9	5	201	204
8	13	5	194	201	9	2	2	364	386	9	9	6	104	98
8	13	6	90	87	9	2	3	243	243	9	9	7	27	3
8	14	0	656	662	9	2	4	112	102	9	10	0	94	111
8	14	1	235	217	9	2	5	264	284	9	10	1	386	374
8	14	2	144	132	9	2	6	112	98	9	10	2	181	156
8	14	3	44	42	9	2	7	110	115	9	10	3	278	277
8	14	4	102	73	9	3	0	80	70	9	10	4	184	172
8	14	5	89	71	9	3	1	343	345	9	10	5	166	157
8	14	6	114	111	9	3	2	289	290	9	10	6	133	139
8	15	0	48	42	9	3	3	384	380	9	10	7	127	107
8	15	1	352	360	9	3	4	728	734	9	11	0	0	56
8	15	2	76	81	9	3	5	141	160	9	11	1	199	208
8	15	3	59	49	9	3	6	110	119	9	11	2	289	288
8	15	4	40	26	9	3	7	26	43	9	11	3	171	166
8	15	5	109	98	9	4	0	11	4	9	11	4	395	392
8	16	0	457	473	9	4	1	307	295	9	11	5	81	112
8	16	1	123	131	9	4	2	443	452	9	11	6	119	115
8	16	2	122	134	9	4	3	560	557	9	12	0	0	14
8	16	3	107	103	9	4	4	24	25	9	12	1	222	238
8	16	4	0	27	9	4	5	254	264	9	12	2	252	247
8	16	5	75	56	9	4	6	88	100	9	12	3	190	172
8	17	0	0	81	9	4	7	103	102	9	12	4	44	36
8	17	1	198	184	9	5	0	98	97	9	12	5	123	138
8	17	2	131	130	9	5	1	227	223	9	12	6	71	73
8	17	3	181	178	9	5	2	243	263	9	13	0	40	50
8	17	4	0	14	9	5	3	101	105	9	13	1	215	206
8	18	0	319	316	9	5	4	324	315	9	13	2	177	183
8	18	1	115	104	9	5	5	162	166	9	13	3	127	112
8	18	2	117	101	9	5	6	153	148	9	13	4	268	258
8	18	3	107	107	9	5	7	88	97	9	13	5	94	74
8	18	4	51	46	9	6	0	88	74	9	13	6	128	127
8	19	0	39	39	9	6	1	278	263	9	14	0	0	17
8	19	1	144	135	9	6	2	189	204	9	14	1	426	430
8	19	2	153	159	9	6	3	273	266	9	14	2	264	274
8	19	3	112	97	9	6	4	41	28	9	14	3	135	125
8	20	0	203	206	9	6	5	242	223	9	14	4	32	22
8	20	1	24	67	9	6	6	241	238	9	14	5	168	163
8	20	2	66	67	9	6	7	173	173	9	15	0	4	13
8	21	0	39	29	9	7	0	29	25	9	15	1	65	53
8	21	1	89	92	9	7	1	366	363	9	15	2	141	129
9	0	0	76	122	9	7	2	346	376	9	15	3	142	138
9	0	1	685	676	9	7	3	257	260	9	15	4	213	221
9	0	2	424	422	9	7	4	479	482	9	15	5	77	64
9	0	3	219	234	9	7	5	159	161	9	16	0	44	8
9	0	4	28	25	9	7	6	79	68	9	16	1	148	156
9	0	5	248	255	9	7	7	63	65	9	16	2	106	105
9	0	6	150	153	9	8	0	36	48	9	16	3	176	168
9	0	7	146	139	9	8	1	253	245	9	16	4	55	31
9	0	8	5	33	9	8	2	302	329	9	16	5	89	84
9	1	0	467	500	9	8	3	379	384	9	17	0	105	85
9	1	1	387	404	9	8	4	88	101	9	17	1	70	50

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
9	17	2	100	106	10	5	5	110	96	10	13	4	0	21
9	17	3	102	83	10	5	6	155	156	10	13	5	121	118
9	17	4	167	168	10	5	7	187	172	10	13	6	142	139
9	18	0	29	0	10	6	0	894	868	10	14	0	385	382
9	18	1	160	151	10	6	1	164	164	10	14	1	109	124
9	18	2	146	141	10	6	2	182	190	10	14	2	126	138
9	18	3	101	112	10	6	3	223	237	10	14	3	125	130
9	18	4	59	12	10	6	4	138	130	10	14	4	0	11
9	19	0	86	50	10	6	5	117	85	10	14	5	0	39
9	19	1	40	45	10	6	6	148	138	10	15	0	15	20
9	19	2	129	122	10	6	7	79	89	10	15	1	199	198
9	19	3	87	99	10	7	0	82	58	10	15	2	180	194
9	20	0	76	79	10	7	1	585	602	10	15	3	188	191
9	20	1	153	155	10	7	2	318	323	10	15	4	0	10
9	20	2	128	121	10	7	3	237	229	10	15	5	39	33
10	0	0	1062	1075	10	7	4	65	43	10	16	0	369	367
10	0	1	377	409	10	7	5	256	258	10	16	1	117	100
10	0	2	112	117	10	7	6	191	186	10	16	2	128	116
10	0	3	202	214	10	7	7	77	73	10	16	3	135	140
10	0	4	190	193	10	8	0	691	690	10	16	4	81	49
10	0	5	275	284	10	8	1	302	330	10	17	0	45	7
10	0	6	141	139	10	8	2	286	303	10	17	1	199	211
10	0	7	118	108	10	8	3	60	65	10	17	2	116	120
10	1	0	114	94	10	8	4	96	94	10	17	3	120	111
10	1	1	256	263	10	8	5	93	104	10	17	4	30	6
10	1	2	234	255	10	8	6	103	108	10	18	0	208	213
10	1	3	218	227	10	8	7	87	84	10	18	1	104	113
10	1	4	58	24	10	9	0	99	94	10	18	2	92	102
10	1	5	199	196	10	9	1	258	262	10	18	3	97	90
10	1	6	152	153	10	9	2	506	513	10	18	0	68	74
10	1	7	153	160	10	9	3	161	174	10	19	1	117	91
10	2	0	1033	1081	10	9	4	148	161	10	19	2	151	134
10	2	1	235	229	10	9	5	195	198	10	20	0	113	101
10	2	2	337	350	10	9	6	130	131	10	20	1	126	109
10	2	3	245	229	10	9	7	99	96	11	0	0	44	33
10	2	4	171	159	10	10	0	153	149	11	0	1	554	556
10	2	5	161	170	10	10	1	133	140	11	0	2	480	502
10	2	6	131	134	10	10	2	239	246	11	0	3	418	417
10	2	7	108	106	10	10	3	213	206	11	0	4	67	62
10	3	0	40	15	10	10	4	14	70	11	0	5	242	250
10	3	1	564	545	10	10	5	151	167	11	0	6	111	106
10	3	2	247	276	10	10	6	154	151	11	0	7	123	120
10	3	3	436	432	10	11	0	0	68	11	1	0	144	149
10	3	4	66	65	10	11	1	310	314	11	1	1	152	148
10	3	5	230	228	10	11	2	465	473	11	1	2	166	138
10	3	6	186	192	10	11	3	334	334	11	1	3	437	424
10	3	7	90	114	10	11	4	52	44	11	1	4	647	664
10	4	0	775	784	10	11	5	201	221	11	1	5	105	101
10	4	1	331	334	10	11	6	53	64	11	1	6	95	108
10	4	2	190	200	10	12	0	541	548	11	1	7	27	78
10	4	3	276	296	10	12	1	232	228	11	2	0	0	13
10	4	4	248	250	10	12	2	113	101	11	2	1	401	421
10	4	5	217	219	10	12	3	142	136	11	2	2	265	277
10	4	6	150	159	10	12	4	62	56	11	2	3	404	401
10	4	7	72	94	10	12	5	93	119	11	2	4	45	66
10	5	0	94	75	10	12	6	114	113	11	2	5	139	139
10	5	1	485	497	10	13	0	73	62	11	2	6	38	43
10	5	2	357	352	10	13	1	319	330	11	2	7	134	141
10	5	3	187	182	10	13	2	188	226	11	3	0	60	75
10	5	4	37	55	10	13	3	109	91	11	3	1	282	259

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCA
11	3	2	310	305	11	11	0	227	231	12	1	3	400	42
11	3	3	47	73	11	11	1	93	84	12	1	4	59	5
11	3	4	252	275	11	11	2	135	127	12	1	5	218	21
11	3	5	142	128	11	11	3	187	186	12	1	6	110	9
11	3	6	141	149	11	11	4	321	311	12	1	7	38	6
11	3	7	114	96	11	11	5	84	77	12	2	0	638	63
11	4	0	66	47	11	11	6	107	114	12	2	1	292	29
11	4	1	390	392	11	12	0	42	42	12	2	2	219	21
11	4	2	278	287	11	12	1	370	380	12	2	3	223	23
11	4	3	285	291	11	12	2	216	224	12	2	4	155	1
11	4	4	94	103	11	12	3	166	155	12	2	5	83	
11	4	5	229	229	11	12	4	32	18	12	2	6	172	16
11	4	6	203	210	11	12	5	127	125	12	2	7	84	9
11	4	7	159	147	11	12	6	93	65	12	3	0	43	1
11	5	0	95	83	11	13	0	0	4	12	3	1	363	36
11	5	1	234	226	11	13	1	119	110	12	3	2	147	15
11	5	2	170	160	11	13	2	159	157	12	3	3	81	8
11	5	3	254	261	11	13	3	111	98	12	3	4	12	3
11	5	4	506	505	11	13	4	243	231	12	3	5	165	19
11	5	5	128	126	11	13	5	65	78	12	3	6	200	19
11	5	6	132	127	11	14	0	65	111	12	3	7	138	13
11	5	7	58	45	11	14	1	133	127	12	4	0	774	76
11	6	0	80	79	11	14	2	209	199	12	4	1	275	26
11	6	1	407	423	11	14	3	187	166	12	4	2	231	23
11	6	2	324	318	11	14	4	36	22	12	4	3	168	15
11	6	3	372	379	11	14	5	88	89	12	4	4	68	7
11	6	4	57	66	11	15	0	69	73	12	4	5	124	12
11	6	5	203	203	11	15	1	115	111	12	4	6	135	13
11	6	6	65	56	11	15	2	72	101	12	4	7	119	8
11	6	7	96	102	11	15	3	125	130	12	5	0	43	1
11	7	0	26	14	11	15	4	215	208	12	5	1	465	45
11	7	1	296	288	11	15	5	73	52	12	5	2	455	44
11	7	2	302	296	11	16	0	0	14	12	5	3	275	28
11	7	3	87	84	11	16	1	208	218	12	5	4	41	2
11	7	4	276	274	11	16	2	145	164	12	5	5	237	23
11	7	5	171	157	11	16	3	148	133	12	5	6	137	15
11	7	6	112	95	11	16	4	0	7	12	5	7	89	7
11	7	7	48	74	11	17	0	0	29	12	6	0	622	62
11	8	0	52	65	11	17	1	92	86	12	6	1	307	31
11	8	1	478	469	11	17	2	143	152	12	6	2	270	27
11	8	2	193	213	11	17	3	110	100	12	6	3	112	13
11	8	3	255	251	11	17	4	171	164	12	6	4	104	8
11	8	4	43	54	11	18	0	50	47	12	6	5	72	6
11	8	5	172	167	11	18	1	133	139	12	6	6	148	14
11	8	6	204	196	11	18	2	138	129	12	6	7	31	4
11	8	7	118	120	11	18	3	101	119	12	7	0	105	11
11	9	0	0	33	11	19	0	67	51	12	7	1	201	20
11	9	1	330	330	11	19	1	101	80	12	7	2	399	41
11	9	2	195	202	11	19	2	71	83	12	7	3	193	19
11	9	3	177	190	12	0	0	750	719	12	7	4	61	4
11	9	4	306	315	12	0	1	282	270	12	7	5	130	14
11	9	5	105	121	12	0	2	315	321	12	7	6	185	18
11	9	6	84	106	12	0	3	116	104	12	8	0	345	35
11	10	0	45	69	12	0	4	210	216	12	8	1	209	21
11	10	1	231	248	12	0	5	147	152	12	8	2	258	26
11	10	2	348	343	12	0	6	119	138	12	8	3	93	7
11	10	3	229	222	12	0	7	44	61	12	8	4	0	2
11	10	4	0	25	12	1	0	46	27	12	8	5	59	8
11	10	5	153	157	12	1	1	354	363	12	8	6	92	10
11	10	6	0	24	12	1	2	386	399	12	9	0	89	8

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
12	9	1	361	348	13	0	3	197	206	13	8	2	237	229
12	9	2	393	395	13	0	4	118	90	13	8	3	239	233
12	9	3	281	277	13	0	5	0	48	13	8	4	0	26
12	9	4	0	20	13	0	6	181	181	13	8	5	169	162
12	9	5	202	202	13	0	7	134	133	13	8	6	60	57
12	9	6	96	106	13	1	0	184	178	13	9	0	226	230
12	10	0	381	371	13	1	1	274	297	13	9	1	123	131
12	10	1	207	196	13	1	2	294	311	13	9	2	240	240
12	10	2	132	157	13	1	3	87	111	13	9	3	159	152
12	10	3	87	100	13	1	4	261	259	13	9	4	315	302
12	10	4	120	101	13	1	5	104	115	13	9	5	86	74
12	10	5	146	153	13	1	6	123	135	13	9	6	0	48
12	10	6	116	100	13	1	7	57	88	13	10	0	21	49
12	11	0	43	44	13	2	0	27	15	13	10	1	322	308
12	11	1	216	228	13	2	1	430	424	13	10	2	249	230
12	11	2	237	234	13	2	2	98	102	13	10	3	256	250
12	11	3	157	174	13	2	3	145	139	13	10	4	53	20
12	11	4	16	39	13	2	4	64	47	13	10	5	135	132
12	11	5	125	134	13	2	5	172	182	13	10	6	103	121
12	11	6	77	81	13	2	6	183	190	13	11	0	153	133
12	12	0	382	379	13	2	7	142	148	13	11	1	179	168
12	12	1	141	161	13	3	0	123	118	13	11	2	170	177
12	12	2	155	162	13	3	1	241	254	13	11	3	101	99
12	12	3	162	160	13	3	2	175	188	13	11	4	226	217
12	12	4	50	50	13	3	3	231	220	13	11	5	79	83
12	12	5	77	60	13	3	4	381	379	13	12	0	0	29
12	13	0	51	64	13	3	5	56	79	13	12	1	63	77
12	13	1	183	187	13	3	6	102	95	13	12	2	244	235
12	13	2	158	160	13	3	7	37	51	13	12	3	212	213
12	13	3	230	233	13	4	0	0	21	13	12	4	0	27
12	13	4	39	28	13	4	1	297	291	13	12	5	119	111
12	13	5	95	106	13	4	2	307	300	13	13	0	131	118
12	14	0	315	303	13	4	3	305	284	13	13	1	0	58
12	14	1	116	102	13	4	4	64	54	13	13	2	126	123
12	14	2	119	97	13	4	5	140	152	13	13	3	173	185
12	14	3	108	97	13	4	6	96	88	13	13	4	292	287
12	14	4	53	18	13	4	7	89	96	13	13	5	52	56
12	14	5	62	30	13	5	0	241	229	13	14	0	50	21
12	15	0	0	71	13	5	1	173	162	13	14	1	139	144
12	15	1	215	230	13	5	2	297	294	13	14	2	195	196
12	15	2	104	108	13	5	3	71	71	13	14	3	200	193
12	15	3	92	106	13	5	4	184	196	13	14	4	18	11
12	15	4	46	18	13	5	5	184	171	13	15	0	96	76
12	16	0	347	343	13	5	6	129	113	13	15	1	129	135
12	16	1	102	115	13	6	0	164	157	13	15	2	150	160
12	16	2	103	113	13	6	1	425	414	13	15	3	109	104
12	16	3	33	74	13	6	2	163	196	13	15	4	157	151
12	16	4	0	44	13	6	3	193	203	13	16	0	0	11
12	17	0	68	31	13	6	4	20	17	13	16	1	135	134
12	17	1	120	120	13	6	5	218	210	13	16	2	134	116
12	17	2	63	81	13	6	6	177	177	13	16	3	128	123
12	17	3	147	144	13	7	0	244	250	13	17	0	43	23
12	18	0	179	159	13	7	1	247	242	13	17	1	68	48
12	18	1	56	71	13	7	2	195	193	13	17	2	82	91
12	18	2	104	101	13	7	3	0	57	13	17	3	111	94
12	19	0	0	6	13	7	4	236	244	13	18	0	0	23
12	19	1	94	97	13	7	5	129	143	13	18	1	137	140
13	0	0	66	81	13	7	6	98	86	14	0	0	408	413
13	0	1	332	335	13	8	0	147	153	14	0	1	199	184
13	0	2	531	524	13	8	1	231	246	14	0	2	151	159

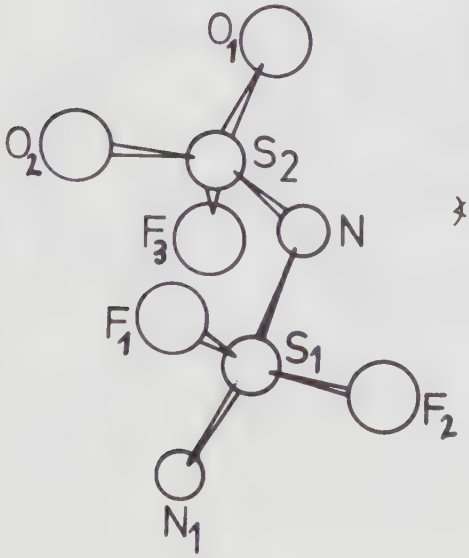
H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
14	0	3	134	138	14	9	2	254	247	15	2	3	254	251
14	0	4	78	78	14	9	3	197	197	15	2	4	0	48
14	0	5	86	102	14	9	4	30	39	15	2	5	103	102
14	0	6	145	151	14	9	5	83	107	15	2	6	80	79
14	1	2	78	31	14	10	0	236	227	15	3	0	73	69
14	1	3	156	151	14	10	1	172	177	15	3	1	197	175
14	1	4	33	37	14	10	2	219	249	15	3	2	200	203
14	1	5	166	171	14	10	3	91	85	15	3	3	167	177
14	1	6	168	165	14	10	4	64	50	15	3	4	289	293
14	2	0	969	982	14	10	5	97	80	15	3	5	143	135
14	2	1	241	249	14	11	0	0	12	15	3	6	76	7*
14	2	2	243	248	14	11	1	212	211	15	4	0	0	
14	2	3	122	123	14	11	2	147	120	15	4	1	230	235
14	2	4	89	84	14	11	3	186	195	15	4	2	168	169
14	2	5	60	65	14	11	4	0	26	15	4	3	97	91
14	2	6	83	91	14	11	5	128	124	15	4	4	0	26
14	3	0	63	89	14	12	0	260	255	15	4	5	170	169
14	3	1	381	384	14	12	1	154	142	15	4	6	112	109
14	3	2	272	253	14	12	2	138	135	15	5	0	58	11
14	3	3	327	336	14	12	3	149	145	15	5	1	204	208
14	3	4	0	31	14	12	4	34	48	15	5	2	116	128
14	3	5	255	258	14	12	5	57	48	15	5	3	95	108
14	3	6	62	69	14	13	0	41	25	15	5	4	270	269
14	4	0	608	634	14	13	1	187	186	15	5	5	82	101
14	4	1	155	150	14	13	2	119	101	15	5	6	113	102
14	4	2	191	200	14	13	3	120	146	15	6	0	0	3
14	4	3	253	248	14	13	4	58	26	15	6	1	316	338
14	4	4	142	159	14	14	0	321	328	15	6	2	256	233
14	4	5	53	60	14	14	1	107	107	15	6	3	263	273
14	4	6	135	142	14	14	2	78	75	15	6	4	72	13
14	5	0	40	38	14	14	3	63	65	15	6	5	128	137
14	5	1	211	210	14	14	4	92	78	15	6	6	40	63
14	5	2	207	217	14	15	0	0	14	15	7	0	84	102
14	5	3	152	144	14	15	1	130	125	15	7	1	62	29
14	5	4	31	22	14	15	2	130	133	15	7	2	266	256
14	5	5	115	127	14	15	3	139	123	15	7	3	127	114
14	5	6	75	87	14	16	0	141	147	15	7	4	292	291
14	6	0	742	752	14	16	1	94	85	15	7	5	74	86
14	6	1	210	215	14	16	2	77	85	15	7	6	62	53
14	6	2	194	178	14	16	3	65	77	15	8	0	0	71
14	6	3	115	112	14	17	0	80	58	15	8	1	274	287
14	6	4	116	109	14	17	1	99	96	15	8	2	85	87
14	6	5	59	68	14	17	2	64	96	15	8	3	218	222
14	6	6	22	86	15	0	0	97	92	15	8	4	0	34
14	7	0	78	89	15	0	1	217	214	15	8	5	96	102
14	7	1	275	267	15	0	2	182	205	15	9	0	175	151
14	7	2	269	264	15	0	3	227	231	15	9	1	255	227
14	7	3	207	207	15	0	4	0	54	15	9	2	175	163
14	7	4	0	45	15	0	5	178	174	15	9	3	52	50
14	7	5	165	181	15	0	6	104	108	15	9	4	214	218
14	7	6	84	89	15	1	0	113	108	15	9	5	35	58
14	8	0	391	394	15	1	1	206	198	15	10	0	68	82
14	8	1	203	207	15	1	2	198	185	15	10	1	142	133
14	8	2	201	213	15	1	3	205	213	15	10	2	184	198
14	8	3	113	128	15	1	4	268	280	15	10	3	221	217
14	8	4	62	61	15	1	5	96	105	15	10	4	90	56
14	8	5	0	64	15	1	6	64	84	15	10	5	118	112
14	8	6	42	63	15	2	0	92	100	15	11	0	209	184
14	9	0	35	16	15	2	1	128	125	15	11	1	25	38
14	9	1	213	216	15	2	2	223	220	15	11	2	141	136

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
15	11	3	197	194	16	5	0	111	109	17	0	2	232	248
15	11	4	309	311	16	5	1	262	259	17	0	3	222	219
15	11	5	82	70	16	5	2	212	216	17	0	4	44	43
15	12	0	40	11	16	5	3	156	165	17	0	5	119	119
15	12	1	139	148	16	5	4	0	7	17	1	0	7	42
15	12	2	176	176	16	5	5	116	105	17	1	1	96	87
15	12	3	169	159	16	6	0	50	58	17	1	2	185	175
15	12	4	0	22	16	6	1	138	137	17	1	3	160	174
15	13	0	83	103	16	6	2	203	196	17	1	4	274	282
15	13	1	92	102	16	6	3	178	191	17	1	5	86	97
15	13	2	116	124	16	6	4	72	65	17	2	0	117	136
15	13	3	83	81	16	6	5	42	46	17	2	1	260	275
15	13	4	151	155	16	7	0	78	58	17	2	2	246	251
15	14	0	57	39	16	7	1	205	231	17	2	3	183	179
15	14	1	142	149	16	7	2	212	225	17	2	4	58	29
15	14	2	159	148	16	7	3	192	196	17	2	5	118	140
15	14	3	117	135	16	7	4	19	34	17	3	0	91	79
15	15	0	83	85	16	7	5	88	76	17	3	1	324	327
15	15	1	84	52	16	8	0	357	358	17	3	2	146	153
15	15	2	81	73	16	8	1	246	254	17	3	3	126	127
15	15	3	108	107	16	8	2	180	179	17	3	4	271	272
15	16	0	29	36	16	8	3	61	58	17	3	5	42	70
15	16	1	137	127	16	8	4	107	103	17	4	0	85	76
15	16	2	122	129	16	8	5	40	87	17	4	1	289	291
15	17	0	0	34	16	9	0	36	6	17	4	2	229	227
16	0	0	492	491	16	9	1	195	193	17	4	3	202	200
16	0	1	166	185	16	9	2	164	153	17	4	4	57	56
16	0	2	238	239	16	9	3	170	158	17	4	5	97	96
16	0	3	71	50	16	9	4	48	30	17	5	0	207	204
16	0	4	59	78	16	9	5	88	93	17	5	1	106	111
16	0	5	89	79	16	10	0	144	148	17	5	2	190	203
16	0	6	0	62	16	10	1	81	82	17	5	3	147	149
16	1	0	81	55	16	10	2	113	147	17	5	4	285	282
16	1	1	276	271	16	10	3	125	135	17	5	5	72	86
16	1	2	242	251	16	10	4	0	55	17	6	0	41	50
16	1	3	279	273	16	11	0	60	47	17	6	1	251	243
16	1	4	0	39	16	11	1	175	167	17	6	2	179	186
16	1	5	138	135	16	11	2	146	149	17	6	3	133	135
16	1	6	56	45	16	11	3	198	187	17	6	4	49	15
16	2	0	327	334	16	11	4	56	25	17	6	5	110	95
16	2	1	120	125	16	12	0	268	268	17	7	0	212	183
16	2	2	146	144	16	12	1	103	111	17	7	1	254	257
16	2	3	215	229	16	12	2	73	85	17	7	2	127	139
16	2	4	114	115	16	12	3	99	98	17	7	3	72	88
16	2	5	69	64	16	12	4	75	37	17	7	4	211	197
16	2	6	110	119	16	13	0	0	7	17	7	5	75	81
16	3	0	49	27	16	13	1	109	105	17	8	0	50	65
16	3	1	244	248	16	13	2	129	124	17	8	1	272	273
16	3	2	178	181	16	13	3	111	112	17	8	2	173	186
16	3	3	193	186	16	14	0	168	168	17	8	3	195	200
16	3	4	51	57	16	14	1	82	77	17	8	4	37	34
16	3	5	103	94	16	14	2	59	51	17	9	0	64	41
16	3	6	42	63	16	14	3	50	70	17	9	1	0	10
16	4	0	513	518	16	15	0	0	22	17	9	2	149	145
16	4	1	213	225	16	15	1	124	120	17	9	3	148	152
16	4	2	122	112	16	15	2	129	132	17	9	4	225	224
16	4	3	58	72	16	16	0	155	159	17	10	0	73	39
16	4	4	48	41	16	16	1	109	94	17	10	1	91	100
16	4	5	85	63	17	0	0	0	4	17	10	2	123	145
16	4	6	55	76	17	0	1	198	197	17	10	3	159	145

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCA
17	10	4	70	18	18	7	1	130	146	19	6	3	129	13
17	11	0	110	89	18	7	2	85	101	19	6	4	63	2
17	11	1	106	99	18	7	3	131	138	19	7	0	41	1
17	11	2	129	134	18	7	4	0	13	19	7	1	82	9
17	11	3	72	73	18	8	0	265	254	19	7	2	105	13
17	11	4	166	161	18	8	1	0	55	19	7	3	94	10
17	12	0	42	33	18	8	2	158	167	19	7	4	156	16
17	12	1	141	154	18	8	3	92	101	19	8	0	25	1
17	12	2	136	125	18	8	4	69	34	19	8	1	101	11
17	12	3	125	126	18	9	0	0	25	19	8	2	108	8
17	13	0	59	73	18	9	1	82	77	19	8	3	119	1
17	13	1	53	53	18	9	2	128	129	19	9	0	142	1
17	13	2	81	82	18	9	3	199	198	19	9	1	91	9
17	13	3	109	131	18	9	4	18	15	19	9	2	113	11
17	14	0	41	23	18	10	0	309	297	19	9	3	66	7
17	14	1	48	92	18	10	1	70	99	19	10	0	47	2
17	14	2	82	85	18	10	2	76	93	19	10	1	162	15
17	15	0	34	5	18	10	3	82	73	19	10	2	78	8
18	0	0	52	76	18	11	0	50	22	19	11	0	0	1
18	0	1	92	110	18	11	1	112	121	19	11	1	65	7
18	0	2	147	151	18	11	2	67	69	19	11	2	115	9
18	0	3	144	148	18	11	3	78	63	19	12	0	19	1
18	0	4	31	23	18	12	0	170	168	19	12	1	65	7
18	0	5	71	62	18	12	1	64	75	20	0	0	249	26
18	1	0	90	70	18	12	2	103	101	20	0	1	118	11
18	1	1	192	205	18	13	0	56	3	20	0	2	115	11
18	1	2	215	203	18	13	1	130	123	20	0	3	56	6
18	1	3	162	158	19	0	0	94	85	20	0	4	58	3
18	1	4	0	35	19	0	1	137	140	20	1	0	0	1
18	1	5	100	79	19	0	2	183	193	20	1	1	127	13
18	2	0	252	266	19	0	3	209	220	20	1	2	92	9
18	2	1	156	168	19	0	4	65	10	20	1	3	107	10
18	2	2	139	140	19	1	0	72	76	20	1	4	0	2
18	2	3	75	78	19	1	1	87	93	20	2	0	198	20
18	2	4	68	68	19	1	2	177	192	20	2	1	68	8
18	2	5	87	71	19	1	3	86	90	20	2	2	126	12
18	3	0	0	16	19	1	4	218	203	20	2	3	116	12
18	3	1	113	94	19	2	0	45	9	20	2	4	43	3
18	3	2	152	148	19	2	1	204	212	20	3	0	0	
18	3	3	117	157	19	2	2	192	186	20	3	1	170	16
18	3	4	44	12	19	2	3	200	191	20	3	2	129	12
18	3	5	110	108	19	2	4	71	33	20	3	3	157	17
18	4	0	52	35	19	3	0	86	77	20	3	4	41	3
18	4	1	148	138	19	3	1	67	91	20	4	0	361	35
18	4	2	154	155	19	3	2	123	119	20	4	1	67	6
18	4	3	167	179	19	3	3	120	127	20	4	2	54	6
18	4	4	120	101	19	3	4	200	214	20	4	3	71	5
18	4	5	68	38	19	4	0	43	10	20	5	0	44	1
18	5	0	0	3	19	4	1	52	65	20	5	1	127	13
18	5	1	167	181	19	4	2	236	244	20	5	2	71	7
18	5	2	161	171	19	4	3	168	160	20	5	3	91	9
18	5	3	206	210	19	4	4	39	14	20	6	0	224	21
18	5	4	64	52	19	5	0	73	70	20	6	1	66	7
18	5	5	94	88	19	5	1	146	149	20	6	2	84	10
18	6	0	291	290	19	5	2	113	116	20	6	3	50	4
18	6	1	119	123	19	5	3	111	112	20	7	0	0	
18	6	2	133	132	19	5	4	176	175	20	7	1	150	15
18	6	3	0	36	19	6	0	78	50	20	7	2	90	11
18	6	4	55	42	19	6	1	168	174	20	7	3	157	13
18	7	0	25	21	19	6	2	223	240	20	8	0	288	29

H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL	H	K	L	FOBS	FCAL
20	8	1	94	98	18	7	1	130	146	19	6	3	129	132
20	8	2	62	57	18	7	2	85	101	19	6	4	63	25
20	9	0	39	9	18	7	3	131	138	19	7	0	41	16
20	9	1	126	113	18	7	4	0	13	19	7	1	82	94
20	9	2	76	66	18	8	0	265	254	19	7	2	105	135
20	10	0	197	194	18	8	1	0	55	19	7	3	94	100
20	10	1	83	110	18	8	2	158	167	19	7	4	156	163
21	0	0	83	32	18	8	3	92	101	19	8	0	25	19
21	0	1	127	128	18	8	4	69	34	19	8	1	101	110
21	0	2	85	84	18	9	0	0	25	19	8	2	108	88
21	0	3	130	123	18	9	1	82	77	19	8	3	119	118
21	1	0	0	3	18	9	2	128	129	19	9	0	142	140
21	1	1	121	103	18	9	3	199	198	19	9	1	91	94
21	1	2	87	87	18	9	4	18	15	19	9	2	113	111
21	1	3	79	65	18	10	0	309	297	19	9	3	66	74
21	2	0	23	14	18	10	1	70	99	19	10	0	47	20
21	2	1	85	75	18	10	2	76	93	19	10	1	162	153
21	2	2	156	154	18	10	3	82	73	19	10	2	78	85
21	2	3	96	103	18	11	0	50	22	19	11	0	0	18
21	3	0	72	53	18	11	1	112	121	19	11	1	65	73
21	3	1	0	23	18	11	2	67	69	19	11	2	115	91
21	3	2	105	76	18	11	3	78	63	19	12	0	19	14
21	3	3	81	64	18	12	0	170	168	19	12	1	65	75
21	4	0	63	38	18	12	1	64	75	20	0	0	249	262
21	4	1	155	160	18	12	2	103	101	20	0	1	118	114
21	4	2	121	128	18	13	0	56	3	20	0	2	115	114
21	4	3	83	85	18	13	1	130	123	20	0	3	56	66
21	5	0	51	18	19	0	0	94	85	20	0	4	58	39
21	5	1	86	83	19	0	1	137	140	20	1	0	0	17
21	5	2	64	69	19	0	2	183	193	20	1	1	127	132
21	6	0	0	21	19	0	3	209	220	20	1	2	92	98
21	6	1	91	81	19	0	4	65	10	20	1	3	107	105
21	6	2	117	116	19	1	0	72	76	20	1	4	0	20
21	7	0	0	10	19	1	1	87	93	20	2	0	198	202
21	7	1	77	90	19	1	2	177	192	20	2	1	68	85
21	7	2	49	81	19	1	3	86	90	20	2	2	126	123
21	8	0	47	10	19	1	4	218	203	20	2	3	116	125
21	8	1	185	188	19	2	0	45	9	20	2	4	43	39
22	0	0	186	206	19	2	1	204	212	20	3	0	0	8
22	0	1	65	84	19	2	2	182	186	20	3	1	170	164
22	0	2	98	103	19	2	3	200	191	20	3	2	129	129
22	1	0	46	16	19	2	4	71	33	20	3	3	157	174
22	1	1	130	148	19	3	0	86	77	20	3	4	41	32
22	1	2	136	130	19	3	1	67	41	20	4	0	361	357
22	2	0	186	176	19	3	2	123	119	20	4	1	67	64
22	2	1	78	80	19	3	3	120	127	20	4	2	54	64
22	2	2	96	63	19	3	4	200	214	20	4	3	71	58
22	3	0	69	31	19	4	0	43	10	20	5	0	44	16
22	3	1	102	112	19	4	1	52	65	20	5	1	127	136
22	4	0	167	177	19	4	2	236	244	20	5	2	71	70
**	**	**	**	**	19	4	3	168	160	20	5	3	91	92
**	**	**	**	**	19	4	4	39	14	20	6	0	224	210
**	**	**	**	**	19	5	0	73	70	20	6	1	66	71
**	**	**	**	**	19	5	1	146	149	20	6	2	84	101
**	**	**	**	**	19	5	2	113	116	20	6	3	50	41
**	**	**	**	**	19	5	3	111	112	20	7	0	0	7
**	**	**	**	**	19	5	4	176	175	20	7	1	150	151
**	**	**	**	**	19	6	0	78	50	20	7	2	90	112
**	**	**	**	**	19	6	1	168	174	20	7	3	157	138
**	**	**	**	**	19	6	2	223	240	20	8	0	283	290

$NSF_2NSO_2F^-$



S-F	1.516 (9)
S-O	1.380
S_1N_1	1.439
S_1-N	1.587
S_2-N	1.517

$\sphericalangle S_1NS_2$ 119.9°

Abb.4.4.1 Das $(NSF_2NSO_2F)^-$-Anion

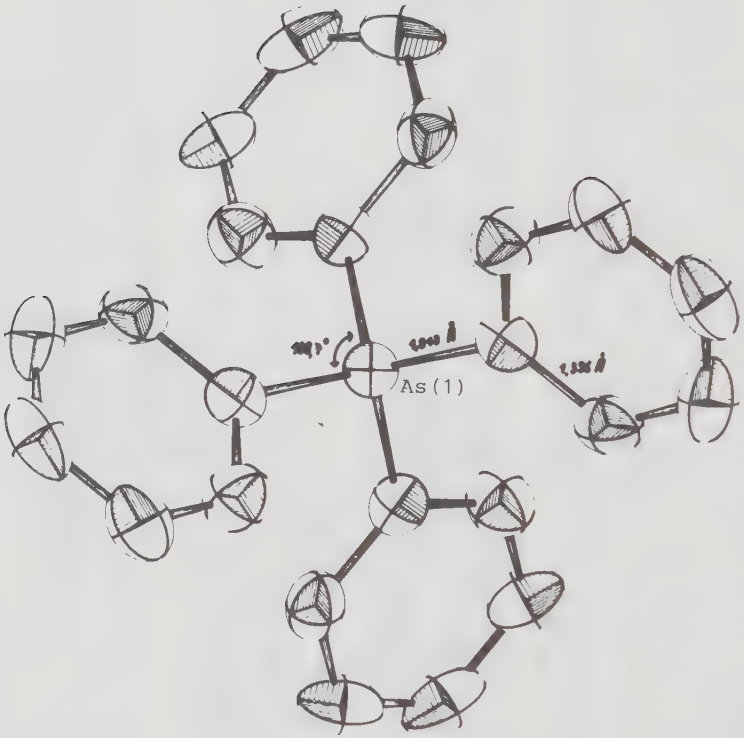


Abb. 4.4.2 Das $(As(Ph)_4)^+$-Kation

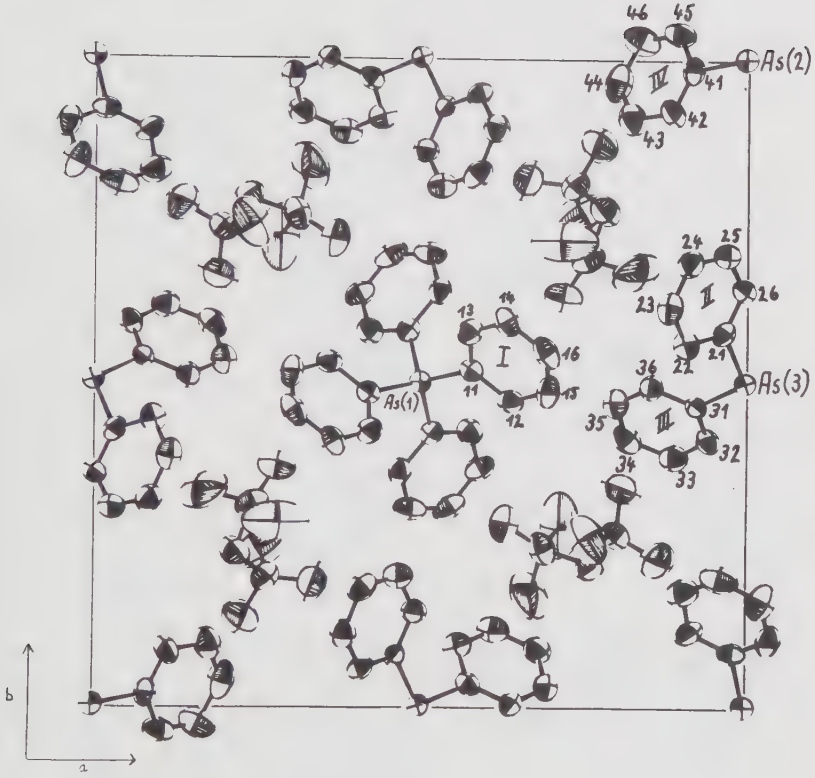


Abb.4.4.3 $(As(Ph)_4)^+ (NSF_2NSO_2F)^-$: Inhalt der Elementarzelle parallel (001). Der Ursprung der Elementarzelle ist um 1/2,1/2,0 verschoben.

Tabelle 4.4.1 Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) (mit Standardfehlern in Einheiten der letzten Stelle

Gebundene Abstände im $(NSF_2NSO_2F)^-$-Anion

S(1) - F(1) = 1,519(10) Å	S(1) - F(2) = 1,513(10) Å
S(1) - N(1) = 1,439(8) Å	S(1) - N = 1,587(8) Å
S(2) - N = 1.517(8) Å	S(2) - F(3) = 1,509(10) Å
S(2) - O(1) = 1,391(8) Å	S(2) - O(2) = 1,368(9) Å

Gebundene Abstände im $(As(Ph)_4)^+$-Kation

As(1)-C(11) = 1,886(5) Å	As(2)-C(41) = 1,927(5) Å
As(3)-C(21) = 1,923(5) Å	As(3)-C(31) = 1,914(5) Å

Mittel As-C Abstände = 1,913(5) Å

C(11)-C(12) = 1,425(10) Å	C(15)-C(16) = 1,397(10) Å
C(11)-C(13) = 1,393 Å	C(14)-C(16) = 1,420 Å
C(15)-C(12) = 1,411 Å	C(14)-C(13) = 1,392 Å

Mittel C-C Abstände im Phenylring I: 1,406(10) Å

C(21)-C(22) = 1,445(10) Å	C(25)-C(24) = 1,402 Å
C(21)-C(26) = 1,351 Å	C(23)-C(24) = 1,388 Å
C(25)-C(26) = 1,395 Å	C(23)-C(22) = 1,406 Å

Mittel C-C Abstände im Phenylring II:1,398(10) Å

C(31)-C(32) = 1,403(10) Å	C(35)-C(34) = 1,399 Å
C(31)-C(36) = 1,373 Å	C(33)-C(34) = 1,425 Å
C(35)-C(36) = 1,417 Å	C(33)-C(32) = 1,362 Å

Mittel C-C Abstände im Phenylring III : 1,397(10) Å

Fortsetzung Tabelle 4.4.1

C(41)-C(42) = 1,337(10) Å		C(46)-C(44) = 1,365 Å	
C(41)-C(45) = 1,377 Å		C(43)-C(44) = 1,366 Å	
C(46)-C(45) = 1,413 Å		C(43)-C(42) = 1,452 Å	

Mittel C-C Abstände im Phenylring IV : 1,385(10) Å

Ausgewählte nichtgebundene Abstände

As(1)·····As(2^{I})	= 9,873(0) Å	C(11)···C(16)	= 2,785(12) Å
As(1)·····As($3^{II,III}$)	= 9,262 Å	C(12)···C(13)	= 2,449
As(2^{I})····As($3^{II,III}$)	= 9,588 Å	C(14)···C(15)	= 2,495
S(1)·····S(2)	= 2,686(7) Å		
F(1)·····N(1)	= 2,480(12) Å	C(21)···C(24)	= 2,765
F(1)·····F(2)	= 2,298(12) Å	C(22)···C(26)	= 2,465
F(1)·····N	= 2,368(12) Å	C(23)···C(25)	= 2,408
N(1)·····F(1)	= 2,480 Å		
N(1)·····F(2)	= 2,498 Å	C(31)···C(34)	= 2,753
N(1)·····N	= 2,730 Å	C(32)···C(36)	= 2,435
F(2)·····N(1)	= 2,498 Å	C(33)···C(35)	= 2,453
O(1)·····O(2)	= 2,332(10) Å		
O(1)·····F(3)	= 2,260 Å	C(41)···C(44)	= 2,731
O(1)·····N	= 2,312 Å	C(42)···C(45)	= 2,397
O(2)·····F(3)	= 2,293 Å	C(43)···C(46)	= 2,398
O(2)·····N	= 2,491 Å		
F(3)·····N	= 2,437 Å		

Bindungswinkel im $(NSF_2NSO_2F)^-$ Anion

F(1)-S(1)-N(1)	= 113,9(2,0)°	O(1)-S(2)-O(2)	= 115,4(2,0)°
F(1)-S(1)-F(2)	= 98,5	O(1)-S(2)-F(3)	= 102,3
F(1)-S(1)-N	= 99,3	O(1)-S(2)-N	= 105,3
N(1)-S(1)-F(2)	= 115,6	O(2)-S(2)-F(3)	= 105,6
N(1)-S(1)-N	= 128,9	O(2)-S(2)-N	= 119,3
F(2)-S(1)-N	= 95,2	F(3)-S(2)-N	= 107,3
S(1)-N -S(2)	= 119,9		

Bindungswinkel im $(As(Ph)_4)^+$-Kation

C(11)-As(1)-C(11)=108,4(3,0)°	C(21)-As(3)-C(31)=110,3
C(41)-As(2)-C(41)=109,1	C(31)-As(3)-C(31)=107,5
C(21)-As(3)-C(21)=108,2	

Mittel der C-As-C Winkel = 108,7(3,0)°

As(1)-C(11)-C(13)=119,4(3,0)°	As(3)-C(31)-C(32)=117,2
As(1)-C(11)-C(12)=119,9	As(3)-C(31)-C(36)=120,0
As(2)-C(41)-C(42)=119,9	As(3)-C(21)-C(22)=116,0
As(2)-C(41)-C(45)=116,0	As(3)-C(21)-C(26)=120,3

Mittel der As-C-C Winkel= 118,6(3,0)°

C(13)-C(11)-C(12)=120,7(3,0)°	C(15)-C(16)-C(14)=121,6
C(11)-C(12)-C(15)=117,8	C(16)-C(14)-C(13)=117,5
C(12)-C(15)-C(16)=120,5	C(14)-C(13)-C(11)=121,9
C(22)-C(21)-C(26)=123,7	C(25)-C(24)-C(23)=119,3
C(23)-C(22)-C(21)=116,8	C(26)-C(25)-C(24)=122,4
C(24)-C(23)-C(22)=120,6	C(21)-C(26)-C(25)=117,2
C(31)-C(32)-C(33)=119,1	C(34)-C(35)-C(36)=118,8
C(32)-C(33)-C(34)=119,8	C(35)-C(36)-C(31)=118,9
C(33)-C(34)-C(35)=120,7	C(36)-C(31)-C(32)=122,7
C(41)-C(42)-C(43)=117,6	C(44)-C(46)-C(45)=119,5
C(42)-C(43)-C(44)=118,8	C(45)-C(41)-C(42)=124,0
C(43)-C(44)-C(46)=122,0	C(46)-C(45)-C(41)=118,0

(Die römischen Zahlen beziehen sich auf die folgenden Transformationen der in Tabelle 4.4.1 angegebenen Parameter:)

I = 1/2,1/2,1/2 II = 0,1/2,z III = 1/2,0,$\bar{z}$

Aus Abb.4.4.3 ist ersichtlich,daß das Tetraphenylarsoniumsalz des Fluorsulfonylschwefeldifluoriddiimids eine ionische AB-Verbindung mit dem $(As(Ph)_4)^+$-Komplex als Kation und der $(NSF_2NSO_2F)^-$-Gruppe als Anion darstellt,wobei die Ionen einen Zinkblende-ähnlichen Strukturtyp bilden.
Bedingt durch die speziellen Lagen der Arsenatome sind vier kristallographisch unabhängige Tetraphenylgruppen pro Elementarzelle vorhanden,wobei dem Arsenatom auf den Positionen O,O,O die Kohlenstoffatome C(11)bis C(16),dem Arsenatom auf den Positionen 1/2,1/2,1/2 die Kohlenstoffatome C(41)bis C(46) und den Arsenatomen auf den Positionen O,1/2,z bzw. 1/2,O,$\bar{z}$ die Kohlenstoffatome C(21)bis C(26) und C(31)bis C(36) zugeordnet sind.(siehe Abb.4.4.3)

Das Anion kann durch das Bild zweier eckenverknüpfter Tetraeder wiedergegeben werden,wobei das Stickstoffatom die gemeinsame Ecke bildet.S(1) ist dabei von zwei Fluoratomen und zwei Stickstoffatomen,S(2) von zwei Sauerstoffatomen,einem Fluoratom und einem Stickstoffatom verzerrt tetraedrisch umgeben.

4.4.1 Das $(As(Ph)_4)^+$-Kation

In den drei kristallographisch unabhängigen $(As(Ph)_4)^+$-Kationen zeigen die Phenylgruppen in die Ecken von verzerrten Tetraedern,wobei die Winkel um die Arsenatome von 107,5° bis 110,3° reichen.Die Kohlenstoffatome C(11), C(12); C(13),C(15) und C(14),C(16) haben den gleichen z-Parameter.(siehe Tab.4.3.1 und Abb.4.4.3) Dies bedeutet, daß die Phenylgruppe I mit 19° um die Achse As(1)-C(11)-C(16) gedreht ist.Eine analoge Rechnung bei den weiteren Phenylgruppen zeigt,daß die Phenylgruppe II mit 22°um die Achse As(3)-C(21)-C(24),die Phenylgruppe III mit 21° um die Achse As(3)-C(31)-C(34)und die Phenylgruppe IV mit 18° um die Achse As(2)-C(41)-C(44) gedreht ist.

Die Punktgruppensymmetrie um As(1) und As(2) ist $\bar{4}$,um As(3) lediglich 2.Das Mittel für alle 24 C-C Bindungslängen beträgt 1,397 Å,wobei die Werte von 1,337 Å bis 1,452 Å reichen.Dieser Mittelwert ist gut vergleichbar mit dem von 1,40,der für das Benzol gefunden wurde.[62]
Die vier As-C Bindungsabstände sind im Mittel 1,913 Å lang, wobei bei As(1)-C(11) mit 1,886 Å der kürzeste As-C Abstand in dieser Verbindung gemessen wurde.Damit hängt zusammen, daß As(1) zugleich von Phenylgruppen mit dem größten Durchmesser umgeben ist.Das Mittel aller As-C Abstände stimmt mit der Summe der Kovalenzradien beider Atome überein.[63,64]
Die Dimensionen des Tetraphenylarsonium-Ions stimmen gut mit Strukturbestimmungen von Verbindungen überein,die dieses Kation ebenfalls enthalten.[49-61,65] Im $(Ph)_4AsJ$[58] und $(Ph)_4AsJ_3$[59] ist die Punktsymmetrie um das Arsenatom $\bar{4}2m$,wobei die durch die Kohlenstoffatome der Phenylringe gedachten Ebenen senkrecht zu den Spiegelebenen stehen. Beim $(Ph)_4AsFeCl_4$[60] und $(Ph)_4PJ$[61] ist die Punktsymmetrie auf $\bar{4}$ erniedrigt.Die vier Phenylringe im $(Ph)_4AsFeCl_4$ zeigen zwar in die Ecken eines regulären Tetraeders,die Spiegelebenensymmetrie wird jedoch durch die Drehung der Phenylgruppen um 28° gestört.
Im $(Ph)_4PJ$ zeigen die vier Phenylgruppen in die Ecken eines verzerrten Tetraeders,wobei die Winkel um das Phosphoratom von 103°bis 113° reichen und die Ringebenen um 52° gedreht sind.
Im $(Ph)_4AsRuCl_4(H_2O)_2\cdot H_2O$[53] wiederum ist für die Konfiguration der Phenylgruppen keine so relativ einfache Beschreibung möglich,da die Punktgruppe 1 freie Drehbarkeit der Phenylgruppen um das Arsenatom erlaubt.
Wie aus der bisherigen Diskussion ersichtlich wird,haben die Phenylgruppen im $(As(Ph)_4^+$-Kation verschiedener Verbindungen mehrere Anordnungsmöglichkeiten.Durch die freie Drehbarkeit der Phenylgruppen und die Möglichkeit zur Variation des Tetraederwinkels kann dieses Kation z.B. sterischen Hindernissen gut ausweichen.

Damit hängt zusammen,daß Verbindungen,die sonst experimentell schwierig zu handhaben sind,in Form des Tetraphenylarsoniumsalzes leichter zugänglich werden.

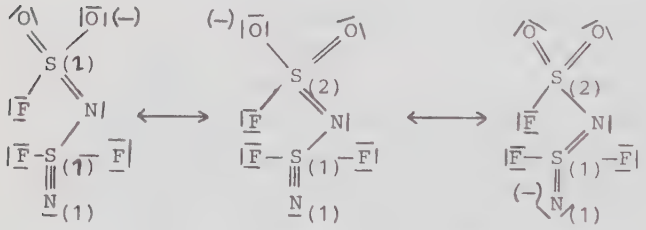
4.4.2 Das $(NSF_2NSO_2F)^-$-Anion

Es sollte möglich sein,das $(NSF_2NSO_2F)^-$-Anion als Teil eines mehrgliedrigen Ringes von alternierenden Stickstoff-und Schwefelatomen zu betrachten,wenn man eine gedachte Linie durch N(1)-S(1)-N-S(2) entsprechend ergänzt.Dieses Bild würde interessante Vergleichsmöglichkeiten mit einigen zyklischen N-S Verbindungen aufzeigen. Ein Beispiel hierfür ist der Vergleich der intramolekularen nichtbindenden S···S Abstände oder der Winkel N-S-N dieser Verbindung mit zyklischen N-S-Systemen.

Das einfachste bekannte $(SN)_x$-Ringsystem stellt die Verbindung S_2N_2[66] dar.Dieses Molekül ist isoelektronisch mit S_4^{2+} und besitzt eine planare Konfiguration[67-69], was nach der Hückel-Regel[70] verständlich ist.
Eine weitere,schon über 140 Jahre bekannte Schwefel-Stickstoff-Verbindung ist das N_4S_4[71,72],dessen Konstitution vor 80 Jahren aus Molmassebestimmungen berechnet wurde,[73-75]aber dessen Bindungsverhältnisse immer noch Anlaß zur Diskussion geben,[76-79] obwohl durch Röntgenstrukturanalysen der Bau des Moleküls bekannt ist.[79-81]
Nach Glemser und Mews[5] fallen zwei Eigenschaften des S_4N_4-Moleküls auf:

1. Es gibt nur einen direkten S-N Abstand von 1,62Å (1,60Å - 1,63Å),der einer Bindungsordnung von 1,2 entspricht.
2. Der Abstand zwischen zwei Schwefelatomen,die nicht über ein Stickstoffatom verbunden sind,ist mit 2,58Å bedeutend kürzer als die Summen dervan der Waals Radien(3,7Å)[64] und etwas länger,als eine S-S Einfachbindung(2,08Å)[82].

Die Fluorierung von S_4N_4 mit Silberdifluorid in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel[5] ändert die Bindungsverhältnisse erheblich.
Röntgenstrukturanalysen von $N_4S_4F_4$[83,84] zeigen,daß der gewellte $N_4S_4F_4$ Ring zwei verschiedene S-N Abstände von 1,540 Å und 1,660 Å besitzt,die einer Bindungsordnung von 1,7 bzw.1,1 entsprechen[85].
Im $(NSF_2NSO_2F)^-$-Anion der vorliegenden Arbeit sind sogar drei signifikant verschiedene Bindungsabstände vorhanden:
1. S(1)-N(1) = 1,439 Å,ein sehr kurzer S-N Abstand,der einem Bindungsgrad von ca.2,5 entspricht.
2. Weiterhin ein S(1)-N Bindungsabstand von 1,587 Å und
3. ein Bindungsabstand von 1,517 Å,denen Bindungsgrade von 1,3 bis 1,4 bzw. 1,8 bis 1,9 zugeordnet werden können.[85]
In allen Fällen sind starke dπ-pπ-Wechselwirkungen zwischen Schwefel und Stickstoff wahrscheinlich.Von den möglichen Grenzstrukturen a)-c) haben a) und b) den höheren Beitrag :



a) b) c)

Der intramolekulare S(1)···S(2) Abstand ist mit 2,686 Å ähnlich groß wie in einigen zyklischen Ringsystemen[8,10,79,83,84,86,98] und läßt nach Lindquist[78] auf starke Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen schließen.

Die Öffnung des S-N-S Winkels im S_4N_4 von 113° auf 124° im $S_4N_4F_4$ zeigt,daß das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom mit zur Bindung im $N_4S_4F_4$ herangezogen wird. Der S-N-S Winkel von 119,9° im $(NSF_2NSO_2F)^-$-Anion erlaubt ähnliche Rückschlüsse.Auch hier kann eine erhebliche Beteiligung des freien Elektronenpaars am Stickstoff an den N-S Bindungen angenommen werden.Ein freies Elektronenpaar am sp^2-hybridisierten Stickstoffatom würde nämlich den 120°Winkel auf etwa 116°-115° verkleinern,wie es im ClNSO (116,3°) und $ClNSOF_2$(115°) der Fall ist.[9]

Die Schwefel-Fluor Abstände in der vorliegenden Verbindung sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und betragen im Mittel 1,514 Å.Diese Werte sind wesentlich kleiner als die für eine S-F Einfachbindung gefundenen von 1,76 Å;[9] sie sind auch kleiner als die im $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ (1,545 Å) und im $Re(CO)_5NSOF_2$ (1,54 Å) gefundenen Werte (siehe unter 6.4 und 7.4),was eigentlich nicht deutbar ist: Geht man davon aus,daß durch die hohen Elektronagativitäten der Substituenten die Bindungsorbitale am Schwefel stark kontrahiert werden,müßten $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ und $Re(CO)_5NSOF_2$ noch kürzere S=O und S-F Abstände zeigen,als das $(NSF_2NSO_2F)^-$-Ion.
Da die sehr kurzen S=O und S-F Abstände gut vergleichbar sind mit denen im $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ und $Re(CO)_5NSOF_2$, wird auf die dortige Diskussion verwiesen.
Die Winkel um die beiden Schwefelatome sind mit dem VSEPR-Modell[87] erklärbar.Hiernach sollte z.B der N(1)-S(1)-N Winkel der größte sein,da die Doppelbindungs- bzw.Dreifachbindungsorbitale den größten Raum beanspruchen. Tatsächlich besitzt dieser Winkel mit 129,8° die größte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel.
Im folgen mit 119,3° der O(2)-S(2)-N Winkel und mit 115,6° der N(1)-S(1)-F(2) Winkel,der interessanterweise gleichgroß ist mit dem O(1)-S(2)-O(2) Winkel von 115,4°und innerhalb der Fehlergrenzen mit dem F(1)-S(1)-N(1) Winkel von 113,9° übereinstimmt.

Daß der Winkel F(3)-S(2)-N mit 107,3° erheblich größer ist als die Winkel F(1)-S(1)-N (99,3°) und F(2)-S(1)-N (95,2°),läßt sich mit dem größeren d_π-p_π-Bindungsanteil in der S(2)-N Bindung gegenüber der S(1)-N Bindung erklären.
Der F(2)-S(1)-N Winkel von 95,2° ist dabei sogar noch kleiner,als der F(1)-S(1)-F(2) Winkel von 98,5°,der überraschend groß ist.Normalerweise sollte der F(1)-S(1)-F(2) Winkel der kleinste sein.
Die im allgemeinen kurzen endständigen S-X Abstände (X=N,O,F) lassen starke Wechselwirkungen zwischen nicht-gebundenen X-Atomen erwarten,die die van der Waals-Radien weit unterschreiten(siehe dazu Tabelle 4.4.1)

5. Beschreibung des Versuchs zur Lösung der Kristallstruktur von $NSF_3 \cdot AsF_5$

5.1 Einleitung

Wie schon unter 2.1.2 erwähnt, reagiert NSF_3 mit Lewis-Säuren unter Bildung von Addukten. Für die Addukte $NSF_3 \cdot BF_3$[15,16,17], $NSF_3 \cdot SbF_5$[18,19] und $NSF_3 \cdot AsF_5$[19] sind zwei Strukturen denkbar: Koordination über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom unter Ausbildung einer dativen Me-N Bindung (a) oder ionischer Aufbau nach Art der von Seel und Detmer[88] für einige SF-, ClF- und JF-Verbindungen, z.B. $SF_3^+ BF_4^-$ [89] beschriebenen Fluoroonium Verbindungen (b).

$F_x Me : N{\equiv}SF_3$ (a)

$N{\equiv}SF_2^+ MeF_{x+1}^-$ (b)

Aus der Analyse der IR-Spektren[17] folgt, daß in den bisher beschriebenen Addukten die Struktur (a) vorliegt, im Unterschied übrigens zum NSF, das mit AsF_5 und SbF_5 die Salze $N{\equiv}S^+ AsF_6^-$ und $N{\equiv}S^+ SbF_6^-$ bildet,[90] was durch die schwächere S-F Bindung im NSF (d_{S-F} = 1,646 Å) im Gegensatz zu der stärkeren S-F Bindung im NSF_3 (d_{S-F} = 1,552 Å) erklärt wird.
Eine Klärung der Bindungsverhältnisse im $NSF_3 \cdot AsF_5$ sollte durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung erfolgen.

5.2 Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe und röntgenographische Dichte

Ein geeigneter dreieckiger prismenförmiger Einkristall mit den Dimensionen 0,17x0,23 mm (Basisfläche des gleichseitigen

Dreiecks 0,17mm,Höhe 0,22mm)wurde nach dem in 2.1.2 beschriebenen Verfahren in eine Glaskapillare eingeschmolzen.
Präzessions-und Weißenbergaufnahmen dieses Kristalls ergaben eine trigonale Elementarzelle.Die durch das Vierkreisdiffraktometer verfeinerten Gitterkonstanten berechneten sich zu

$$a=b= 8{,}271\ \text{Å} \pm 0{,}005\ \text{Å}$$
$$c= 8{,}497\ \text{Å} \pm 0{,}005\ \text{Å}$$
$$\alpha=\beta= 90^{\circ}$$
$$\gamma=120^{\circ}$$

Das Volumen der Elementarzelle berechnete sich zu V= 503,4 Å^3 ±2,0 Å^3; bei einer angenommenen Zähligkeit Z=3 betrug die röntgenographische Dichte = 2,70 g/cm^3.
Aus den systematischen Auslöschungen(hkil : Reflexe nur mit -h+k+l=3n vorhanden) waren nur R-Gitter möglich.
Die Intensitätsmessung erfolgte mit Hilfe eines computergesteuerten SYNTEX P_{2_1} Vierkreisdiffraktometers ($Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda_{K\alpha 1}$= 0,70926 Å,Graphitmonochromator, ω-2θ-Methode,Szintillationszähler).Es wurden die Intensitäten von 149 nicht symmetrieäquivalenten Reflexen gemessen, was einem vollständigen Datensatz im Bereich $2\theta_{min} = 3^{\circ}$, $2\theta_{max} = 54^{\circ}$ entsprach.Ein weiterer Versuch zur Intensitätsmessung bei -140°C führte zu keinem Ergebnis,da bei dieser Temperatur eine Reflexaufspaltung zu beobachten war.
Die Intensitäten wurden durch Lorentz-und Polarisationsfaktorkorrekturen zu relativen Strukturfaktoren reduziert.

5.3 Auswertung der Patterson,kristallchemische Überlegungen

Von den in dieser Kristallklasse möglichen Lauegruppen $\bar{3}$ und $\bar{3}$m wurde in den Raumgruppen R$\bar{3}$ und R$\bar{3}$m je eine Patterson gerechnet,weil aufgrund der Röntgenaufnahmen Spiegelebenen nicht ausgeschlossen werden konnten.

Aufgrund der Zähligkeit 3 waren für die Verbindung $NSF_3 \cdot AsF_5$ nur zwei Raumgruppen,nämlich R3 und R3m denkbar,wobei Arsen,Schwefel,Stickstoff und zwei Fluoratome auf der z-Achse liegen mußten.
Die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe R3(Nr.146 der International Tables) besitzt als Symmetrieelement eine dreizählige Drehachse.Möglich sind die folgenden neun allgemeinen Punktlagen(hexagonale Aufstellung):

1) x,y,z
2) $\bar{y}$,x-y,z
3) y-x,$\bar{x}$,z
4-9)(1/3,2/3,2/3; 2/3,1/3,1/3)+

und folgende drei spezielle Punktlagen:

1) 0,0,z
2-3)(1/3,2/3,2/3; 2/3,2/3,1/3)+

Die ebenfalls nichtzentrosymmetrische Raumgruppe R3m (Nr.160 der International Tables) besitzt eine dreizählige Drehachse und parallel dazu Spiegelebenen. Möglich sind folgende achtzehn allgemeine Punktlagen (hexagonale Aufstellung):

1) x,y,z
2) $\bar{y}$,x-y,z
3) y-x,$\bar{x}$,z
4) $\bar{y}$,$\bar{x}$,z
5) x,x-y,z
6) y-x,y,z
7-18)(1/3,2/3,2/3; 2/3,1/3,1/3)+

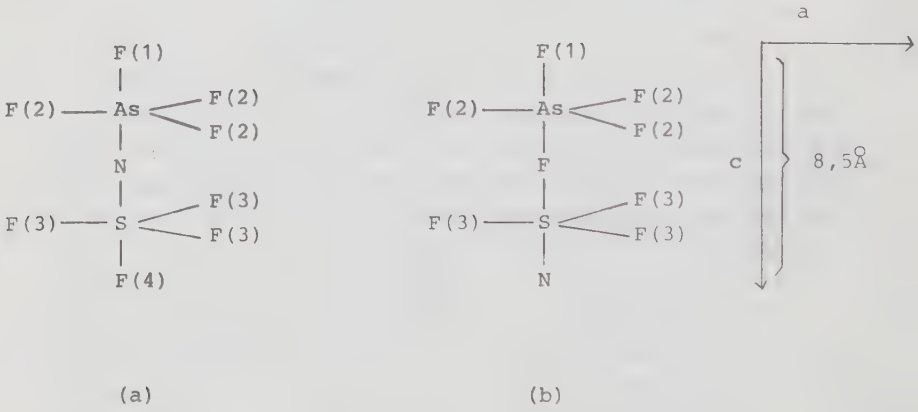
und die folgenden neun bzw.drei speziellen Punktlagen:

a) 1) $x,\bar{x},z$
2) $x,2x,z$
3) $2\bar{x},\bar{x},z$
4-9) (1/3,2/3,2/3; 2/3,1/3,1/3)+

b) 1) $0,0,z$
2-3) (1/3,2/3,2/3; 2/3,1/3,1/3)+

Den beiden dreizähligen speziellen Punktlagen in den beiden Raumgruppen R3 und R3m konnten As-As,As-S und As-N oder As-F Vektoren in der Patterson zugeordnet werden,wodurch die folgenden Strukturvorschläge (siehe Abb.5.3.1) für das $NSF_3 \cdot AsF_5$ wahrscheinlich wurden:

Abb.5.3.1 Strukturvorschläge für das $NSF_3 \cdot AsF_5$



Der aus der Patterson berechnete As····S Abstand beträgt 3,23 Å,der As-N bzw.As-F Abstand 1,87 Å.Die Lage der äquatorialen Fluoratome (F(2) und F(3)) konnte aus der Patterson nicht bestimmt werden.
Der Strukturvorachlag (b),der durch ein Brückenfluoratom gekennzeichnet ist,konnte ausgeschlossen werden,

da er mit der Größe der Elementarzelle(c = 8,497 Å) nicht zu vereinbaren war.Der Strukturvorschlag(a)war nur dann zu verwirklichen,wenn folgende Abstände eingehalten wurden:

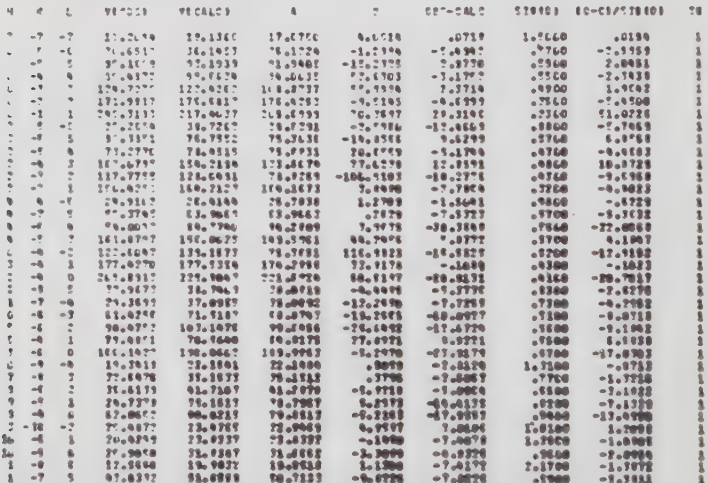
As-F(1)	=	1,5-1,6 Å
As-N	=	1,7-1,8
S-N	=	1,4-1,5
S-F	=	1,5-1,6

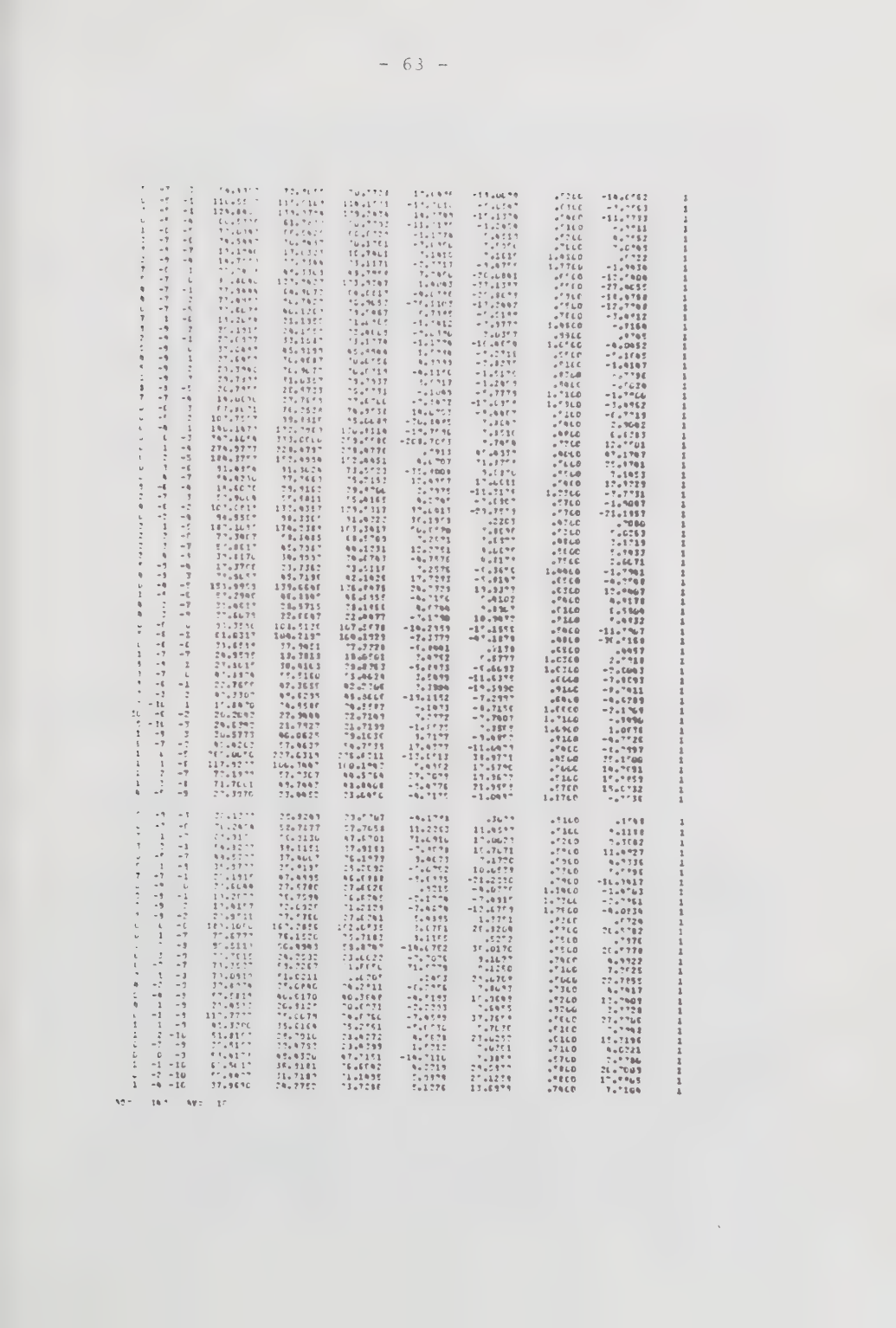
Dabei sollten sich F(1) und F(4) nicht näher als 2,1-2,2 Å kommen,was bereits erheblich unter der Summe der van der Waals-Radien zweier Fluoratome (3,1) Å liegt.
Mit dem Strukturvorschlag (a) wurden Differenz-Synthesen gerechnet,um die Lage der äquatorialen Fluoratome zu bestimmen.Da diese Differenz-Synthesen keinerlei Rückschlüsse über die Lage von F(2) und F(3) erlaubten,waren weitere kristallchemische Überlegungen notwendig:
In der Raumgruppe R3 ist die freie Drehbarkeit der äquatorialen Fluoratome erlaubt,während die Raumgruppe R3m nur spezielle Punktlagen(auf den Spiegelebenen) für die äquatorialen Fluoratome erlaubt.In der Raumgruppe R3m mußten aufgrund kristallchemischer Überlegungen,die die nichtgebundenen F···F Abstände betrafen,die äquatorialen Fluoratome um das Arsenatom einerseits und um das Schwefelatom andererseits auf der z-Achse übereinander liegen.
Eine ebenfalls denkbare gegenseitige Drehung um 60° konnte somit ausgeschlossen werden.
Aufgrund der geringen Aussagekraft der Differenz-Synthese wurden um das Arsen-bzw.Schwefelatom Halbkreise mit As-F Abständen von 1,6-1,9 Å[89,91,92] und S-F Abständen von 1,5-1,7 Å [89] gezogen und ca.20 Rechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit verschiedenen Lagen der äquatorialen Fluoratome durchgeführt.
In allen Rechnungen zeigten sich sehr hohe oder negative Temperaturkoeffizienten bei mindestens einem der folgenden Atome:F(1),F(4) bzw.N,F(2) und F(3).

Darüber hinaus verlagerte sich die Position von mindestens einem der genannten Atome um den Betrag $> |1\ \text{Å}|$.
Abb. 5.3.2 zeigt als Beispiel den Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren bei Eingabe der folgenden Atomkoordinaten in der Raumgruppe R3 :

	x	y	z
As auf	0	0	0
S	0	0	0,38
N	0	0	0,22
F(1)	0	0	-0,22
F(2)	0,17	-0,06	0,01
F(3)	0,10	0,18	0,48

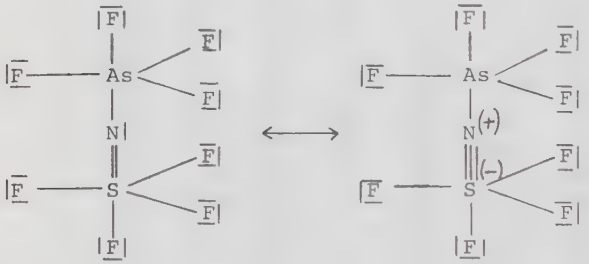
Abb. 5.3.2 Vergleich der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren





Der gewichtete R-Wert für die isotrope Verfeinerung beträgt nach drei Zyklen R(2) = 14,9%,die Koordinaten des Stickstoffatoms liegen nicht mehr bei x=0,y=0,z=0,22 sondern bei x=0,y=0,z=0,09(!),der isotrope Temperaturfaktor B des Stickstoffatoms liegt bei einem Wert von 59,48 , was nicht mehr sinnvoll erscheint.
Da das einzige kristallographisch sinnvolle Modell (siehe Abb.5.3.1 (a)) chemisch nicht sehr sinnvoll erschien,was nachstehend erläutert werden soll,wurden die Untersuchungen an dieser Stelle vorerst abgebrochen:

Schreibt man für das Modell (a) Lewis Formeln,so sind zwei Grenzstrukturen denkbar :



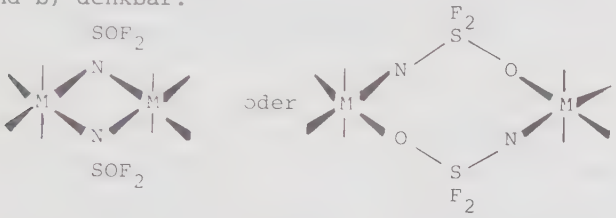
Im als $NSF_4 \cdot AsF_4$ zu beschreibenden Addukt wäre mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Beteiligung des freien Elektronenpaars am Stickstoff an der N-S Bindung zu erwarten,was jedoch eine negative Teilladung am Schwefelatom und eine positive Teilladung am Stickstoffatom voraussetzen würde.

Weitere Untersuchungen werden klären müssen,ob bei diesem oder anderen denkbaren Modellen eine pseudotrigonale Elementarzelle Verhältnisse vortäuscht,die in Wirklichkeit nicht vorhanden sind.Die Reflexaufspaltung bei der Tieftemperaturmessung könnte durch eine Symmetrieerniedrigung gedeutet werden;das heißt,bei Normaltemperatur könnte eine statistische Besetzung der äquatorialen Fluoratome vorliegen.

6. Die Kristallstruktur von $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$

6.1 Einleitung

Wie bereits erwähnt(siehe 2.1.3) konnten $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ und $(Re(CO)_4NSOF_2)_2$ nach den beschriebenen Methoden dargestellt und charakterisiert werden.
Für die verbrückten Verbindungen waren zwei Strukturen a) und b) denkbar:[23,24]



a) b)

Eine eindeutige Klärung sollte durch eine Röntgenstrukturanalyse erfolgen.

6.2 Experimentelles,Gitterkonstanten,Raumgruppe und röntgenographische Dichte

Ein prismenförmiger Einkristall der Verbindung $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ mit den Dimensionen 0,26x0,28x0,13mm wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen.
Präzessions-und Weißenbergaufnahmen dieses Kristalls ergaben eine monokline Elementarzelle mit den durch das Vierkreisdiffraktometer verfeinerten Gitterkonstanten (bei 20°C):

$a = 10{,}024\ \text{Å} \pm 0{,}006\ \text{Å} \quad \alpha = \gamma = 90^\circ$
$b = 11{,}751\ \text{Å} \pm 0{,}008\ \text{Å} \quad \beta = 100{,}96^\circ \pm 0{,}05^\circ$
$c = 7{,}368\ \text{Å} \pm 0{,}006\ \text{Å} \quad V = 852{,}1\ \text{Å} \pm 2{,}5\ \text{Å}$

Die systematischen Auslöschungen(Reflexe hOl nur mit l+h=2n,OkO nur mit k=2n ergaben die Raumgruppe P_{2_1}/n. Die von der Standardaufstellung P_{2_1}/c abweichende Raumgruppe P_{2_1}/n wurde deshalb gewählt,weil in dieser Raumgruppe der ß-Winkel näher an 90° lag.
Für Z= zwei dimere Einheiten resultierte eine röntgenographische Dichte von 2,08 g/cm^3.Dieser Wert stimmte gut mit dem der experimentell ermittelten Dichte von 2,10 g/cm^3 überein,der nach der Flotationsmethode bestimmt wurde.Die beiden Komponenten unterschiedlicher Dichte waren dabei:

CCl_4 : d = 1,60 g/cm^3
CH_3Br: d = 2,89 g/cm^3

Die zentrosymmetrische Raumgruppe P_{2_1}/n hat zweizählige Schraubenachsen parallel zu b in (x,z) = (1/4,3/4) und n-Gleitspiegelebenen senkrecht zu b in y=1/4 und y=3/4 mit der Gleitkomponente n/2.
Möglich sind folgende vier allgemeine Punktlagen:

1) x,y,z
2) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$
3) 1/2-x,1/2+y,1/2-z
4) 1/2+x,1/2-y,1/2+z

Die analoge Untersuchung der Verbindung $(Re(CO)_4NSOF_2)_2$ mit Hilfe von Weißenberg-und Präzessionsaufnahmen und die Verfeinerung der Gitterkonstanten mit dem Vierkreisdiffraktometer ergab,daß beide Verbindungen mit hoher Wahrscheinlichkeit isotyp sind.
Die Isotypie beider Verbindungen kann auch durch einen Vergleich der Debye-Scherrer Aufnahmen beider Verbindungen belegt werden.
Abb.6.2.1 zeigt den Vergleich der Debye-Scherrer Aufnahmen von $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ und $(Re(CO)_4NSOF_2)_2$.

Abb.6.1.2 Vergleich der Debye-Scherrer Aufnahmen von $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ und $(Re(CO)_4NSOF_2)_2$

$(Re(CO)_4NSOF_2)_2$		$(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$	
Cu-Strahlung, λ_{Cu} = 1,5418Å		Fe-Strahlung, λ_{Fe} = 1,9373Å	
I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)
100	7,628	70	7,621
100	6,202	100	6,262
50	5,376	60	5,367
30	3,816	50	3,805
60	3,603	50	3,625
80	3,079	80	3,069

Es wurde daher nur die Struktur von $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ bestimmt;auf eine Röntgenstrukturanalyse von $Re(CO)_4NSOF_2)_2$ wurde verzichtet.
Zur Strukturbestimmung wurden an einem Einkristall mit den bereits beschriebenen Dimensionen mit einem computergesteuerten HILGER-WATTS Vierkreisdiffraktometer(Mo-K_α Strahlung, $\lambda_{K_{\alpha 1}}$ = 0,70926Å,Zr-Filter,ω-2θ Methode,Szintillationszähler) die Intensitäten von 1050 nicht symmetrieäquivalenten Reflexen gemessen.Damit wurde ein vollständiger Datensatz im Bereich $\sin\theta/\lambda \leq 0{,}53$ Å^{-1} erfaßt.Zur laufenden Kontrolle wurde während der Messung in Abständen von je 20 Reflexen ein Referenzreflex gemessen.

Die gemessenen Intensitäten wurden auf die gemittelte Intensität aller Referenzreflexe skaliert und durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu relativen Strukturfaktoren reduziert.
Der lineare Absorptionskoeffizient für Mo_{K_α} Strahlung betrug μ= 19,1 cm^{-1},die minimalen und maximalen Absorptionen für den verwendeten Kristall betrugen $\mu \cdot R_{max}$=0,38 und $\mu \cdot R_{min}$=0,13.Auf eine Absortionskorrektur wurde verzichtet.

6.3 Gang der Strukturbestimmung

Die Struktur wurde aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese gelöst. Bei Annahme zweier Manganatome, die jeweils über zwei Stickstoffatome verbrückt sind, war ein Mn····Mn Abstand von 2,5-3,5 Å,[93-95] bei einer Verbrückung über Stickstoff-und Sauerstoffatome war ein Mn····Mn Abstand von 4,5-5,5 Å zu erwarten (siehe kovalente Radien in [64]).
Aus der Patterson wurden Mn-Mn Vektoren mit einer Länge von 3,3Å und Mn-S Vektoren gefunden, wodurch von vornherein eine Verbrückung der Manganatome über Stickstoff-Sauerstoff- und Schwefelatome ausgeschlossen werden konnte.
Der R-Wert für die isotrope Verfeinerung bei Eingabe eines Mangan-und eines Schwefelatoms lag bei R=42%.
Aus der anschließenden Differenz-Synthese konnten die Parameter aller übrigen Atome bestimmt werden, wobei aufgrund kristallchemischer Überlegungen die Positionen der Fluor-bzw. Sauerstoffatome festgelegt wurden.
Die endgültigen R-Werte für die isotrope Verfeinerung konvergierten zu

R_1 = 15,8%

R_2 = 16,1%

Die endgültigen R-Werte für die anschließende anisotrope Verfeinerung konvergierten zu

R_1 = 8,0%

R_2 = 7,1%, wobei die atomaren Streufaktoren für Arsen und Schwefel auf den Effekt der anomalen Dispersion korrigiert wurden.
Eine abschließende Differenz-Synthese zeigte Restelektronendichten von maximal $2,7e^-/Å^3$.

Die Parameter der Atome mit den isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 6.3.1 angegeben (Vergleiche dazu Abb.6.4.1). Die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 6.3.2 aufgeführt. Tabelle 6.3.3 zeigt den Vergleich der beobachteten Strukturfaktoren mit den berechneten.

Tabelle 6.3.1 Koordinaten der Atome und isotrope Temperaturfaktoren(Angaben in Einheiten der Elementarzelle)

Atom	x	y	z	B($Å^2$)
Mn	0,15692(26)	0,03575(11)	-0,01878(36)	3,27(8)
S	0,04930(47)	-0,22057(41)	-0,08770(67)	3,95(11)
F(1)	0,0028(12)	-0,3020(10)	0,0547(16)	6,50(28)
F(2)	-0,0595(13)	-0,2696(10)	-0,2430(16)	6,87(30)
O	0,1734(17)	-0,2638(13)	-0,1187(21)	7,45(40)
N	0,0218(13)	-0,1042(11)	-0,0489(17)	2,86(26)
O(1)	0,3924(16)	-0,0758(12)	-0,1331(21)	6,79(38)
O(2)	0,2722(15)	-0,0177(12)	0,3825(20)	6,15(35)
O(3)	0,0615(13)	0,1061(11)	-0,4150(19)	5,11(29)
O(4)	0,3249(16)	0,2420(13)	0,0468(20)	6,58(37)
C(1)	0,2994(21)	-0,0364(17)	-0,0867(28)	4,66(43)
C(2)	0,2263(18)	-0,0003(15)	0,2338(25)	3,88(39)
C(3)	0,0945(18)	0,0789(14)	-0,2675(25)	3,60(36)
C(4)	0,2567(24)	0,1642(19)	0,0161(30)	6,08(53)

Tabelle 6.3.2 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren(x 10^4 für alle Atome)

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mn	63(2)	57(1)	236(3)	-3(1)	24(2)	-13(1)
S	105(3)	58(2)	240(6)	5(2)	39(3)	-11(3)
F(1)	235(10)	69(4)	393(17)	17(6)	93(11)	62(7)
F(2)	1925(89)	924(52)	3097(144)	-232(54)	84(91)	640(73)
O	148(10)	81(6)	696(30)	33(6)	165(14)	-38(11)
N	73(7)	29(5)	265(17	5(5)	13(9)	-17(7)
O(1)	102(9)	138(7)	470(25)	27(7)	91(12)	-51(10)
O(2)	163(11)	91(6)	302(20)	18(6)	-32(12)	26(10)
O(3)	134(9)	108(6)	227(16)	3(6)	31(10)	13(9)
O(4)	140(10)	82(6)	509(25)	-56(6)	58(12)	-55(10)
C(1)	104(12)	63(7)	291(26)	3(8)	17(14)	-7(11)
C(2)	89(12)	51(7)	353(30)	10(7)	36(16)	-13(12)
C(3)	81(10)	69(7)	270(25)	-7(7)	50(14)	-27(12)
C(4)	73(11)	88(9)	340(27)	4(8)	21(13)	-2(12)

Tabelle 6.3.3 Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
10	1	0	3	3	9	3	-9	9	-10	7	6	-2	20	-23
10	1	-1	13	-14	9	4	0	19	-19	7	6	-3	16	17
10	1	-2	8	-8	9	4	-1	20	-19	7	6	-4	26	-25
10	1	-3	22	-23	9	4	-2	23	-23	7	6	-5	0	0
10	2	0	8	-7	9	4	-3	13	-13	7	7	0	11	11
10	2	-1	8	6	9	4	-4	7	-7	7	7	-1	19	-19
10	2	-2	15	-15	9	4	-5	13	-12	7	7	-2	15	15
10	2	-3	15	13	6	5	0	7	-8	7	7	-3	20	-20
10	3	0	12	11	9	5	-1	24	-24	7	7	-4	0	0
10	3	-1	0	-3	9	5	-2	30	-31	7	8	0	22	-21
10	3	-2	24	24	9	5	-3	3	2	7	8	-1	12	-14
10	3	-3	10	-11	6	5	-4	29	-30	7	8	-2	6	-4
10	4	-1	11	11	9	5	-5	1	1	7	8	-3	3	-2
9	1	0	30	-32	9	6	0	14	13	7	9	0	17	-17
9	1	-1	12	-15	9	6	-1	23	-26	7	9	-1	11	-12
9	1	-2	35	-35	9	6	-2	15	12	7	9	-2	15	-15
9	1	-3	10	-10	9	6	-3	34	-35	6	1	0	34	31
9	1	-4	13	-12	9	6	-4	4	4	6	1	-1	47	45
9	1	-5	4	-5	8	7	0	30	-29	6	1	-2	18	19
9	2	0	2	-2	8	7	-1	9	8	6	1	-3	21	21
9	2	-1	9	-8	8	7	-2	21	-21	6	1	-4	17	-17
9	2	-2	14	-14	8	7	-3	14	16	6	1	-5	26	25
9	2	-3	21	-23	9	8	-1	29	-29	6	1	-6	10	-11
9	2	-4	3	-3	8	8	-2	4	-4	6	1	-7	7	8
9	2	-5	21	-21	7	1	0	31	30	6	2	0	18	17
9	3	0	10	-11	7	1	-1	7	7	6	2	-1	39	37
9	3	-1	4	-5	7	1	-2	37	37	6	2	-2	69	67
9	3	-2	12	-14	7	1	-3	11	-11	6	2	-3	0	0
9	3	-3	11	11	7	1	-4	5	6	6	2	-4	52	53
9	3	-4	12	-12	7	1	-5	22	-21	6	2	-5	4	-1
9	4	0	8	-7	7	1	-6	1	2	6	2	-6	13	13
9	4	-1	20	-21	7	2	0	3	0	6	2	-7	5	-4
9	4	-2	5	-7	7	2	-1	42	42	6	3	0	3	-2
9	4	-3	11	-12	7	2	-2	12	-12	6	3	-1	67	66
9	4	-4	6	7	7	2	-3	32	32	6	3	-2	30	-30
9	5	0	12	-13	7	2	-4	3	-1	6	3	-3	46	45
9	5	-1	14	-15	7	2	-5	0	-2	6	3	-4	17	16
9	5	-2	14	-14	7	2	-6	7	-7	6	3	-5	25	24
9	5	-3	4	-4	7	3	0	39	38	6	3	-6	7	8
9	6	0	13	-14	7	3	-1	7	-6	6	4	0	33	31
9	6	-1	0	0	7	3	-2	42	40	6	4	-1	7	8
8	6	-2	14	-14	7	3	-3	10	9	6	4	-2	29	30
8	1	0	13	14	7	3	-4	5	3	6	4	-3	3	1
8	1	-1	7	-6	7	3	-5	5	7	6	4	-4	3	4
8	1	-2	30	-29	7	3	-6	1	0	6	4	-5	4	3
8	1	-3	18	-18	7	4	0	29	-28	6	4	-6	13	13
8	1	-4	26	-26	7	4	-1	7	-7	6	5	0	24	23
8	1	-5	10	-11	7	4	-2	13	-19	6	5	-1	5	-3
8	1	-6	9	-8	7	4	-3	4	3	6	5	-2	13	12
8	2	0	19	19	7	4	-4	6	-5	6	5	-3	3	5
8	2	-1	1	-1	7	4	-5	10	11	6	5	-4	5	-5
8	2	-2	7	-6	7	4	-6	14	-14	6	5	-5	10	10
8	2	-3	8	-7	7	5	0	0	3	6	5	-6	8	-9
8	2	-4	10	-9	7	5	-1	22	-22	6	6	0	1	1
8	2	-5	8	-9	7	5	-2	9	-8	6	6	-1	13	11
8	3	0	19	-13	7	5	-3	30	-30	6	6	-2	13	15
8	3	-1	6	-6	7	5	-4	4	0	6	6	-3	10	-12
8	3	-2	8	-9	7	5	-5	28	-27	6	6	-4	11	11
8	3	-3	5	-3	7	6	0	9	-9	6	6	-5	7	-8
8	3	-4	1	0	7	6	-1	3	0	6	7	0	4	-2

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
6	7	-1	21	21	5	6	-5	14	14	4	5	-5	5	-7
6	7	-2	12	-13	5	6	-6	0	-1	4	5	-6	8	9
6	7	-3	8	7	5	7	0	4	5	4	6	0	22	22
6	7	-4	0	-1	5	7	-1	7	7	4	6	-1	51	50
6	7	-5	5	-4	5	7	-2	16	17	4	6	-2	23	-23
6	8	0	4	-1	5	7	-3	5	6	4	6	-3	37	37
6	8	-1	12	-13	5	7	-4	13	18	4	6	-4	6	3
6	8	-2	2	-3	5	7	-5	10	10	4	6	-5	15	15
6	8	-3	6	6	5	8	0	5	4	4	6	-6	4	0
6	8	-4	10	-10	5	8	-1	0	2	4	7	0	52	50
6	9	0	1	1	5	8	-2	5	7	4	7	-1	22	22
6	9	-1	15	-15	5	8	-3	14	-15	4	7	-2	32	31
6	9	-2	10	10	5	8	-4	12	11	4	7	-3	19	17
6	9	-3	20	-20	5	8	-5	5	-7	4	7	-4	16	15
6	10	0	13	-12	5	8	6	0	3	4	7	-5	11	10
6	10	-1	10	9	5	9	-1	15	13	4	7	-6	9	7
6	10	-2	9	-9	5	9	-2	22	-22	4	8	0	10	11
5	1	0	5	5	5	9	-3	22	21	4	8	-1	4	-2
5	1	-1	50	50	5	9	-4	10	-10	4	8	-2	5	-3
5	1	-2	15	15	5	10	0	41	39	4	8	-3	19	19
5	1	-3	14	14	5	10	-1	3	4	4	8	-4	5	3
5	1	-4	20	20	5	10	-2	17	16	4	9	-5	20	20
5	1	-5	20	-21	5	10	-3	7	-8	4	9	0	16	14
5	1	-6	22	22	4	1	0	13	-16	4	9	-1	8	-5
5	1	-7	9	-10	4	1	-1	70	-68	4	9	-2	25	26
5	2	0	29	29	4	1	-2	26	25	4	9	-3	12	-12
5	2	-1	27	26	4	1	-3	14	-15	4	9	-4	19	17
5	2	-2	23	28	4	1	-4	3	-4	4	10	0	21	22
5	2	-3	44	44	4	1	-5	12	-12	4	10	-1	31	30
5	2	-4	14	14	4	1	-6	0	-1	4	10	-2	3	3
5	2	-5	25	26	4	1	-7	2	0	4	10	-3	23	13
5	2	-6	4	2	4	2	0	43	-46	4	10	-4	0	1
5	2	-7	9	7	4	2	-1	60	59	4	11	0	23	24
5	3	0	16	13	4	2	-2	44	-45	4	11	-1	13	12
5	3	-1	43	43	4	2	-3	23	23	4	11	-2	17	17
5	3	-2	25	26	4	2	-4	6	-6	3	1	0	37	-33
5	3	-3	26	26	4	2	-5	16	18	3	1	-1	84	81
5	3	-4	27	27	4	2	-6	2	-1	3	1	-2	34	-35
5	3	-5	27	28	4	2	-7	0	1	3	1	-3	10	8
5	3	-6	14	13	4	3	0	32	30	3	1	-4	48	-52
5	3	-7	5	6	4	3	-1	24	-25	3	1	-5	3	-3
5	4	0	16	16	4	3	-2	27	28	3	1	-6	23	-25
5	4	-1	17	17	4	3	-3	6	6	3	1	-7	4	-7
5	4	-2	33	33	4	3	-4	49	50	3	2	0	6	6
5	4	-3	10	-10	4	3	-5	0	0	3	2	-1	145	-144
5	4	-4	24	24	4	3	-6	24	27	3	2	-2	60	60
5	4	-5	10	10	4	3	-7	6	-5	3	2	-3	27	-29
5	4	-6	13	14	4	4	0	8	-9	3	2	-4	27	30
5	5	0	12	-12	4	4	-1	16	17	3	2	-5	20	-21
5	5	-1	59	60	4	4	-2	48	-50	3	2	-6	10	11
5	5	-2	45	-45	4	4	-3	18	20	3	2	-7	3	-4
5	5	-3	37	36	4	4	-4	24	-26	3	3	0	57	-54
5	5	-4	2	3	4	4	-5	29	30	3	3	-1	11	3
5	5	-5	6	5	4	4	-6	6	-5	3	3	-2	21	-21
5	5	-6	9	9	4	4	-7	10	10	3	3	-3	1	-1
5	6	0	77	74	4	5	0	24	23	3	3	-4	15	-16
5	6	-1	5	5	4	5	-1	37	-37	3	3	-5	10	11
5	6	-2	38	37	4	5	-2	50	51	3	3	-6	14	-13
5	6	-3	25	26	4	5	-3	21	-22	3	3	-7	12	12
5	6	-4	6	6	4	5	-4	10	19	3	4	0	57	-53

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
3	4	-1	24	-23	2	2	-2	42	42	2	10	-4	0	4
3	4	-2	9	-10	2	2	-3	9	9	2	11	0	9	-10
3	4	-3	28	-30	2	2	-4	4	-3	2	11	-1	3	4
3	4	-4	4	-5	2	2	-5	6	-6	2	11	-2	10	-10
3	4	-5	19	-20	2	2	-6	0	-2	2	11	-3	13	12
3	4	-6	18	18	2	2	-7	6	-5	2	12	0	5	-7
3	4	-7	9	-10	2	3	0	141	-136	2	12	-1	12	-8
3	5	0	39	-36	2	3	-1	13	12	1	1	0	78	74
3	5	-1	18	17	2	3	-2	47	-48	1	1	-1	23	21
3	5	-2	38	-39	2	3	-3	10	-10	1	1	-2	5	-5
3	5	-3	5	4	2	3	-4	15	13	1	1	-3	48	-42
3	5	-4	35	-35	2	3	-5	9	-7	1	1	-4	7	4
3	5	-5	11	12	2	3	-6	11	10	1	1	-5	17	-15
3	5	-6	13	-13	2	3	-7	10	-9	1	1	-6	0	-3
3	5	-7	3	2	2	4	0	53	-51	1	1	-7	17	-13
3	6	0	10	9	2	4	-1	70	-76	1	2	0	37	-35
3	6	-1	23	-22	2	4	-2	66	-65	1	2	-1	16	-17
3	6	-2	26	27	2	4	-3	51	-49	1	2	-2	5	-4
3	6	-3	5	6	2	4	-4	23	-27	1	2	-3	31	31
3	6	-4	17	17	2	4	-5	15	-13	1	2	-4	4	-3
3	6	-5	5	-1	2	4	-6	14	-13	1	2	-5	10	10
3	6	-6	1	-2	2	4	-7	0	1	1	2	-6	7	-4
3	7	0	13	-12	2	5	0	47	-46	1	2	-7	1	2
3	7	-1	18	-17	2	5	-1	20	-19	1	3	0	26	25
3	7	-2	18	18	2	5	-2	21	-21	1	3	-1	106	-100
3	7	-3	4	-2	2	5	-3	41	-39	1	3	-2	20	-20
3	7	-4	19	19	2	5	-4	29	-28	1	3	-3	32	-31
3	7	-5	1	4	2	5	-5	26	-23	1	3	-4	14	13
3	7	-6	0	-1	2	5	-6	3	-6	1	3	-5	21	-20
3	8	0	29	-27	2	5	-7	0	-4	1	3	-6	9	7
3	8	-1	4	4	2	6	0	48	-48	1	3	-7	4	2
3	8	-2	21	-22	2	6	-1	30	-30	1	4	0	19	-18
3	8	-3	4	5	2	6	-2	8	7	1	4	-1	81	78
3	8	-4	1	1	2	6	-3	5	1	1	4	-2	57	-55
3	8	-5	0	2	2	6	-4	0	2	1	4	-3	19	-18
3	9	0	31	31	2	6	-5	14	-14	1	4	-4	58	-54
3	9	-1	8	-6	2	6	-6	8	7	1	4	-5	12	-11
3	9	-2	17	18	2	7	0	52	-53	1	4	-6	9	-7
3	9	-3	8	3	2	7	-1	5	3	1	4	-7	11	-9
3	9	-4	6	-4	2	7	-2	70	-67	1	5	0	26	-26
3	9	-5	12	13	2	7	-3	1	0	1	5	-1	19	-19
3	10	0	5	4	2	7	-4	32	-30	1	5	-2	12	-10
3	10	-1	11	11	2	7	-5	21	18	1	5	-3	41	-39
3	10	-2	11	11	2	7	-6	13	-11	1	5	-4	20	-19
3	10	-3	10	9	2	8	0	11	-11	1	5	-5	22	-20
3	10	-4	13	14	2	8	-1	53	-53	1	5	-6	2	3
3	11	0	6	5	2	8	-2	4	-2	1	5	-7	19	-15
3	11	-1	6	5	2	8	-3	53	-49	1	6	0	21	-22
3	11	-2	18	17	2	8	-4	4	5	1	6	-1	35	35
3	11	-3	5	1	2	8	-5	14	-11	1	6	-2	36	-35
2	1	0	7	7	2	9	0	18	-19	1	6	-3	9	9
2	1	-1	49	-48	2	9	-1	17	18	1	6	-4	27	-25
2	1	-2	44	46	2	9	-2	33	-33	1	6	-5	9	7
2	1	-3	42	-47	2	9	-3	1	2	1	6	-6	25	-23
2	1	-4	12	-15	2	9	-4	12	-11	1	7	0	3	-1
2	1	-5	36	-42	2	9	-5	5	-4	1	7	-1	65	-62
2	1	-6	6	-7	2	10	0	25	20	1	7	-2	0	-5
2	1	-7	9	-9	2	10	-1	1	-3	1	7	-3	35	-33
2	2	0	110	-103	2	10	-2	30	31	1	7	-4	11	9
2	2	-1	13	-13	2	10	-3	0	0	1	7	-5	32	-29

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
1	7	-6	11	10	0	0	0	42	-40	1	4	6	1	-4
1	8	0	29	-28	0	6	1	3	-3	1	4	7	0	3
1	8	-1	6	4	0	6	2	9	10	1	5	1	40	-42
1	8	-2	63	-60	0	6	3	20	-26	1	5	2	17	21
1	8	-3	10	-8	0	0	4	12	11	1	5	3	24	-30
1	8	-4	52	-49	0	6	5	3	7	1	5	4	0	1
1	8	-5	6	5	0	6	6	10	13	1	5	5	11	-15
1	9	0	10	11	0	7	1	16	-16	1	5	6	3	4
1	9	-1	24	-23	0	7	2	31	30	1	6	1	16	-18
1	9	-2	12	15	0	7	3	7	6	1	6	2	33	-37
1	9	-3	26	-25	0	7	4	30	29	1	6	3	4	-3
1	9	-4	11	-10	0	7	5	19	19	1	6	4	25	-32
1	9	-5	11	-11	0	7	6	16	15	1	6	5	2	9
1	10	0	7	-9	0	8	0	10	11	1	6	6	5	-5
1	10	-1	9	12	0	8	1	10	8	1	7	1	32	-32
1	10	-2	5	-5	0	8	2	11	-9	1	7	2	7	-10
1	10	-3	3	0	0	8	3	40	39	1	7	3	9	-10
1	10	-4	1	-2	0	8	4	3	-3	1	7	4	3	7
1	11	0	13	-11	0	8	5	12	10	1	7	5	2	1
1	11	-1	4	-4	0	9	1	8	-6	1	7	6	6	4
1	11	-2	13	-12	0	9	2	2	-2	1	8	1	21	-22
1	11	-3	5	-2	0	9	3	8	-5	1	8	2	5	0
1	12	0	4	-3	0	9	4	3	0	1	8	3	8	-7
1	12	-1	12	-12	0	9	5	11	-9	1	8	4	0	2
0	1	1	114	103	0	10	0	2	-2	1	8	5	7	-7
0	1	2	93	-95	0	10	1	0	0	1	9	1	35	-38
0	1	3	63	64	0	10	2	11	-10	1	9	2	6	8
0	1	4	23	-23	0	10	3	7	-7	1	9	3	11	-12
0	1	5	31	23	0	10	4	12	-11	1	9	4	12	-13
0	1	6	5	4	0	11	1	29	-30	1	9	5	8	-9
0	1	7	9	9	0	11	2	6	-4	1	10	1	1	-1
0	2	0	13	12	0	11	3	15	-14	1	10	2	22	-24
0	2	1	0	2	0	12	0	16	-17	1	10	3	8	-4
0	2	2	21	22	0	12	1	1	1	1	10	4	14	-16
0	2	3	29	-23	1	1	1	30	-40	1	11	1	11	-8
0	2	4	26	27	1	1	2	38	33	1	11	2	20	-22
0	2	5	5	3	1	1	3	24	-26	1	11	3	6	-3
0	2	6	26	25	1	1	4	46	48	1	12	1	13	-23
0	2	7	0	1	1	1	5	19	-20	2	1	1	14	-16
0	3	1	51	46	1	1	6	5	6	2	1	2	12	14
0	3	2	3	1	1	1	7	4	2	2	1	3	5	-3
0	3	3	38	37	1	2	1	33	-34	2	1	4	18	-27
0	3	4	14	14	1	2	2	57	-58	2	1	5	2	6
0	3	5	23	28	1	2	3	41	44	2	1	6	3	-3
0	3	6	4	6	1	2	4	44	-45	2	1	7	4	5
0	3	7	4	5	1	2	5	47	48	2	2	1	17	-13
0	4	0	141	137	1	2	6	7	-8	2	2	2	39	-56
0	4	1	20	13	1	2	7	24	22	2	2	3	22	-35
0	4	2	24	24	1	3	1	47	48	2	2	4	3	-4
0	4	3	39	40	1	3	2	52	52	2	2	5	7	-15
0	4	4	14	14	1	3	3	7	-8	2	2	6	13	21
0	4	5	24	23	1	3	4	50	52	2	2	7	2	-9
0	4	6	4	-3	1	3	5	0	2	2	3	1	14	-15
0	4	7	6	4	1	3	6	15	18	2	3	2	50	-68
0	5	1	21	20	1	3	7	13	-12	2	3	3	3	-7
0	5	2	40	-39	1	4	1	27	32	2	3	4	4	-8
0	5	3	16	16	1	4	2	9	10	2	3	5	4	1
0	5	4	2	2	1	4	3	12	15	2	3	6	4	-9
0	5	5	3	0	1	4	4	4	-6	2	4	1	51	-57
0	5	6	14	12	1	4	5	3	-4	2	4	2	11	12

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
2	4	3	5	-7	3	4	0	1	-1	4	6	1	39	35
2	4	4	11	15	3	5	1	13	-16	4	6	2	0	-1
2	4	5	2	-7	3	5	2	3	-11	4	6	3	5	5
2	4	6	0	0	3	5	3	75	-35	4	6	4	6	-3
2	5	1	4	-4	3	5	4	17	-17	4	6	5	0	-4
2	5	2	11	-15	3	5	5	27	-25	4	7	1	13	-13
2	5	3	2	-3	3	5	6	0	-3	4	7	2	14	14
2	5	4	27	-37	3	6	1	23	-23	4	7	3	9	-7
2	5	5	11	-16	3	6	2	40	-39	4	7	4	10	10
2	5	6	12	-15	3	6	3	23	-23	4	7	5	0	0
2	6	1	53	-58	3	6	4	31	-29	4	8	1	9	8
2	6	2	5	-6	3	6	5	6	-2	4	8	2	0	-2
2	6	3	49	-62	3	7	1	18	-18	4	8	3	18	19
2	6	4	6	-3	3	7	2	28	-26	4	8	4	6	1
2	6	5	14	-21	3	7	3	10	-10	4	9	1	30	28
2	6	6	6	7	3	7	4	0	-3	4	9	2	0	3
2	7	1	23	-23	3	7	5	0	-1	4	9	3	16	15
2	7	2	26	-30	3	8	1	8	2	4	10	1	26	24
2	7	3	0	-2	3	3	2	4	3	4	10	2	17	17
2	7	4	7	-6	3	3	3	16	17	4	11	1	0	4
2	7	5	0	-5	3	3	4	0	8	5	1	1	35	34
2	8	1	39	-45	3	8	5	2	2	5	1	2	0	2
2	8	2	0	6	3	9	1	10	-9	5	1	3	11	10
2	8	3	2	-3	3	9	2	31	30	5	1	4	0	0
2	8	4	0	-1	3	9	3	12	-12	5	1	5	0	-6
2	8	5	2	-4	3	9	4	4	3	5	1	6	5	-4
2	9	1	30	35	3	10	1	31	31	5	2	1	0	0
2	9	2	12	-13	3	10	2	23	-23	5	2	2	14	13
2	9	3	13	17	3	10	3	12	12	5	2	3	31	-30
2	9	4	12	-14	3	11	1	0	0	5	2	4	5	6
2	10	1	13	-15	3	11	2	1	2	5	2	5	5	-4
2	10	2	16	18	4	1	1	30	-29	5	3	1	1	0
2	10	3	29	-29	4	1	2	27	26	5	3	2	6	-6
2	10	4	0	-2	4	1	3	20	-20	5	3	3	19	18
2	11	1	7	-6	4	1	4	15	-16	5	3	4	0	-1
2	11	2	13	-13	4	1	5	4	-6	5	3	5	11	11
2	12	1	3	-3	4	1	6	6	-3	5	4	1	20	-19
3	1	1	43	42	4	2	1	41	39	5	4	2	35	36
3	1	2	43	-45	4	2	2	47	-46	5	4	3	5	3
3	1	3	7	-8	4	2	3	0	1	5	4	4	27	25
3	1	4	45	-45	4	2	4	35	-34	5	4	5	2	-4
3	1	5	21	-23	4	2	5	15	-13	5	5	1	48	48
3	1	6	9	-10	4	2	6	14	-11	5	5	2	9	9
3	2	1	54	-53	4	3	1	62	-61	5	5	3	34	35
3	2	2	35	-34	4	3	2	7	7	5	5	4	13	13
3	2	3	76	-75	4	3	3	40	-40	5	5	5	13	14
3	2	4	28	-25	4	3	4	11	12	5	6	1	9	-8
3	2	5	12	-10	4	3	5	16	-14	5	6	2	39	38
3	2	6	4	-5	4	3	6	2	4	5	6	3	11	-10
3	3	1	9	-8	4	4	1	23	27	5	6	4	14	13
3	3	2	83	-81	4	4	2	13	-17	5	7	1	21	19
3	3	3	25	-24	4	4	3	34	32	5	7	2	18	-17
3	3	4	32	-30	4	4	4	14	-14	5	7	3	27	27
3	3	5	4	-2	4	4	5	4	4	5	7	4	5	-1
3	3	6	5	-4	4	4	6	14	-16	5	8	1	8	-4
3	4	1	30	-28	4	5	1	14	-14	5	8	2	22	23
3	4	2	13	-13	4	5	2	32	31	5	8	3	7	7
3	4	3	5	-6	4	5	3	15	-17	5	9	1	23	23
3	4	4	8	-8	4	5	4	3	-7	5	9	2	14	16
3	4	5	22	-22	4	5	5	5	-6	5	9	3	15	16

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
5	10	1	11	12	7	4	2	18	-18	6	0	0	33	32
5	10	2	24	22	7	4	3	13	13	6	0	-2	55	53
6	1	1	51	51	7	4	4	6	-1	6	0	-4	19	19
6	1	2	28	27	7	5	1	4	-7	6	0	-6	25	24
6	1	3	35	34	7	5	2	11	11	5	0	-1	64	61
6	1	4	3	0	7	5	3	6	-6	5	0	-3	32	-31
6	1	5	4	5	7	6	1	7	8	5	0	-5	3	7
6	2	1	23	22	7	6	2	3	-8	5	0	-7	13	13
6	2	2	5	4	7	6	3	0	0	4	0	0	2	1
6	2	3	9	6	7	7	1	15	-12	4	0	-2	5	2
6	2	4	6	5	7	7	2	6	1	4	0	-4	13	-18
6	2	5	3	-1	7	8	1	0	0	4	0	-6	8	-5
6	3	1	30	29	8	1	1	3	3	3	0	-1	77	-69
6	3	2	2	4	8	1	2	11	11	3	0	-3	88	-85
6	3	3	16	15	8	1	3	12	11	3	0	-5	48	-44
6	3	4	19	18	8	2	1	9	-8	3	0	-7	15	-13
6	3	5	0	0	8	2	2	0	2	2	0	0	0	8
6	4	1	5	5	8	2	3	7	-8	2	0	-2	23	-23
6	4	2	32	30	8	3	1	0	-1	2	0	-4	54	-53
6	4	3	11	12	8	3	2	31	-29	2	0	-6	43	-40
6	4	4	15	13	8	3	3	2	-3	1	0	-1	103	91
6	5	1	5	4	8	4	1	24	-23	1	0	-3	4	1
6	5	2	20	21	8	4	2	0	4	1	0	-5	5	-6
6	5	3	9	9	8	4	3	13	-16	1	0	-7	9	-7
6	5	4	4	7	8	5	1	7	-7	0	0	2	128	131
6	6	1	21	10	8	5	2	10	-10	0	0	4	30	30
6	6	2	15	-18	8	6	1	14	-13	0	0	6	15	-14
6	6	3	13	13	8	6	2	3	-1	1	0	3	84	87
6	6	4	4	0	8	7	1	7	4	1	0	1	112	119
6	7	1	5	-6	9	1	1	3	8	1	0	5	13	17
6	7	2	12	11	9	1	2	21	-20	1	0	7	5	6
6	7	3	9	-6	9	2	1	17	-18	2	0	2	4	-2
6	8	1	5	-2	9	2	2	0	-2	2	0	4	18	17
6	8	2	0	0	9	3	1	17	-18	2	0	6	9	-7
6	8	3	6	3	9	3	2	14	-13	3	0	1	51	52
6	9	1	8	5	9	4	1	17	-16	3	0	3	21	22
6	9	2	6	6	9	5	1	0	-3	3	0	5	13	-13
7	1	1	22	22	10	1	1	21	-20	4	0	2	9	-9
7	1	2	35	34	10	0	0	24	-28	4	0	4	19	-18
7	1	3	4	3	10	0	-2	22	-22	4	0	6	22	-22
7	1	4	18	18	9	0	-1	23	-31	5	0	1	24	25
7	2	1	31	31	9	0	-3	21	-22	5	0	3	17	19
7	2	2	0	2	9	0	-5	12	-10	5	0	5	0	-3
7	2	3	16	16	8	0	0	15	-15	6	0	2	59	60
7	2	4	6	4	8	0	-2	40	-40	6	0	4	23	23
7	3	1	30	-29	8	0	-4	12	-11	7	0	1	45	46
7	3	2	24	24	8	0	-6	0	1	7	0	3	48	51
7	3	3	6	-4	7	0	-1	33	33	8	0	2	22	24
7	3	4	0	2	7	0	-3	0	0	9	0	1	28	-29
7	4	1	15	13	7	0	-5	3	5					

Aus den in Tabelle 6.3.2 angegebenen Koeffizienten β_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren wurden für die einzelnen Atome die mittleren Schwingungsamplituden $\sqrt{\bar{U}^2}$ in Richtung der Hauptachsen ihrer Schwingungsellipsoide berechnet. In Tabelle 6.3.4 sind für alle Atome die Schwingungsamplituden und die Richtungen der Hauptachsen ihrer Schwingungsellipsoide bezogen auf das orthogonale Achsensystem mit Achsen parallel a,b,c* angegeben.

Tabelle 6.3.4 Mittlere Schwingungsamplituden(in Å) in Richtung der Schwingungsellipsoidhauptachsen und Richtungscosinus der Hauptachsen(bezogen auf ein orthogonales Achsensystem mit Achsen parallel a,b,c*)

Atom	Achse	$\sqrt{\bar{U}^2}$	Richtungscosinus		
Mn	1	0,2556	-0,0849	-0,2101	0,9740
	2	0,1971	-0,2199	0,9574	0,1873
	3	0,1775	-0,9718	-0,1982	-0,1275
S	1	0,2558	-0,0918	0,1763	-0,9800
	2	0,2282	-0,9467	-0,3206	0,0310
	3	0,1951	-0,3087	0,9307	0,1963
F(1)	1	0,3608	0,6600	0,2653	0,7029
	2	0,3161	0,7512	-0,2471	-0,6121
	3	0,1951	0,0113	0,9320	-0,3624
F(2)	1	0,3326	-0,7351	-0,2481	0,6309
	2	0,3151	-0,6364	0,5735	-0,5159
	3	0,2041	-0,2338	-0,7808	-0,5795
O	1	0,4390	-0,1680	0,0934	-0,9813
	2	0,2864	-0,7097	-0,7023	0,0547
	3	0,1740	-0,6841	0,7057	0,1843

Tabelle 6.3.4 Fortsetzung

Atom	Achse	$\sqrt{\bar{U}^2}$	Richtungscosinus		
N	1	0,2765	0,2463	0,1506	-0,9574
	2	0,1960	0,9538	0,1375	0,2670
	3	0,1361	0,1718	-0,9790	-0,1098
O(1)	1	0,3742	0,0095	0,4630	-0,8863
	2	0,3090	0,4195	0,8028	0,4238
	3	0,1870	0,9077	-0,3759	-0,1865
O(2)	1	0,3405	0,7703	-0,0104	-0,6375
	2	0,2765	0,4271	0,7507	0,5039
	3	0,2174	0,4734	-0,6605	0,5827
O(3)	1	0,2798	-0,1288	-0,9302	-0,3437
	2	0,2635	-0,9913	0,1109	0,0715
	3	0,2443	-0,0283	0,3499	-0,9363
O(4)	1	0,3813	0,0444	-0,2785	0,9594
	2	0,3019	0,8120	-0,5494	-0,1971
	3	0,1717	0,5820	0,7878	0,2017
C(1)	1	0,2870	0,3049	0,0909	-0,9480
	2	0,2282	0,9417	0,1200	0,3144
	3	0,2091	0,1423	-0,9886	-0,0490
C(2)	1	0,3134	0,1092	0,1077	-0,9882
	2	0,2175	0,8890	0,4342	0,1456
	3	0,1765	0,4448	-0,8944	-0,0483
C(3)	1	0,2819	0,1335	-0,3613	0,9229
	2	0,2081	0,0068	-0,9308	-0,3654
	3	0,1922	0,9910	0,0550	-0,1219

Tabelle 6.3.4 Fortsetzung

Atom	Achse	$\sqrt{\bar{U}^2}$	Richtungscosinus		
C(4)	1	0,3083	0,1742	0,0393	-0,9839
	2	0,2477	0,0764	0,9957	0,0533
	3	0,1916	0,9818	-0,0844	0,1704

Für das als starre Einheit angenommene Molekül $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ ergab die Rechnung für $\underline{\omega}$(rad^2)ωund für $\underline{T}$(Å):

$$\underline{\omega} = \begin{pmatrix} 0,0046(5) & 0,0011(3) & -0,0002(3) \\ & 0,0040(4) & 0,0001(4) \\ & & 0,0035(4) \end{pmatrix}$$

$$\underline{T} = \begin{pmatrix} 0,0388(32) & 0,0063(27) & -0,0040(30) \\ & 0,0289(33) & -0,0038(31) \\ & & 0,0597(40) \end{pmatrix}$$

Der Korrelationstensor $\underline{S}$ errechnete sich wegen des in der dimeren Einheit vorhandenen Symmetriezentrums zu Null.

6.4 Beschreibung und Diskussion der Struktur

Abb.6.4.1 zeigt den Inhalt der Elementarzelle parallel (010),die Manganatome und die restlichen Atome sind als Kugeln verschiedenen Durchmessers dargestellt.
Abb. 6.4.2 zeigt das Spiegelbild der Projektion einer $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$-Einheit parallel (010),der besseren Übersicht wegen wurde das Molekül mit 70° um die x-Achse gedreht.
In Tabelle 6.4.1 sind die Bindungslängen,Bindungswinkel und nicht gebundenen Abstände innerhalb der $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$-Einheit samt ihren Standardabweichungen aufgeführt. (Vergleiche dazu Abb.6.4.1)

Tabelle 6.4.1 Interatomare Abstände(Å) und Bindungswinkel(°) (mit Standardfehlern)

Gebundene Abstände

Mn - N = 2,116(6) Å	S - O = 1,402(8) Å
Mn-N'(I)=2,108	S -F(1) = 1,556(7)
S - N = 1,434	S -F(2) = 1,535
Mn - C(1) = 1,811(12)Å	Mn - C(3) = 1,890 Å
Mn - C(2) = 1,907	Mn - C(4) = 1,802

Mittelwert für Mn-C(1) und Mn-C(4) = 1,807 Å
Mittelwert für Mn-C(2) und Mn-C(3) = 1,899
Mittelwert für alle Mn-C Abstände = 1,853

C(1)-O(1) = 1,150(12) Å	C(3)-O(3) = 1,121
C(2)-O(2) = 1,123	C(4)-O(4) = 1,139

Mittelwert für C(1)-O(1) und C(4)-O(4) = 1,145 Å
Mittelwert für C(2)-O(2) und C(3)-O(3) = 1,122
Mittelwert für alle C-O Abstände = 1,133

Nicht gebundene Abstände

Mn····Mn'(I)	= 3,318(2) Å	F(1)···N'(I)	= 2,465(9) Å
Mn····S	= 3,207	F(2)···O	= 2,341
Mn····S'(I)	= 3,197	F(2)···N	= 2,458
F(1)··F(2)	= 2,197(9)	N·····N'(I)	= 2,613
F(1)··O	= 2,364	N·····O	= 2,527

Bindungswinkel

N - Mn-N'(I)	= 76,5(1,0)°	F(1)-S-N	= 111,0°
Mn-N-Mn' (I)	=103,6	F(2)-S-N	= 111,7
Mn-N-S	=128,2	F(2)-S-O	= 105,6
F(1)-S-F(2)	= 90,6	O-S-N	= 126,0
F(1)-S-O	=106,0		

C(1)-Mn-C(2)	= 90,3(2,0)°	C(3)-Mn-C(4)	= 89,2°
C(1)-Mn-C(3)	= 89,5	C(3)-Mn-N	= 91,1
C(1)-Mn-C(4)	= 89,2	C(3)-Mn-N'(I)	= 89,3
C(1)-Mn-N	= 97,5	C(4)-Mn-N'(I)	= 96,9
C(2)-Mn-C(4)	= 87,6	C(1)-Mn-N'(I)	=173,8
C(2)-Mn-N	= 92,1	C(2)-Mn-C(3)	=176,8
C(2)-Mn-N'(I)	= 91,3	C(4)-Mn-N	=173,3
Mn-C(1)-O(1)	=175,8	Mn-C(2)-O(2)	=176,5
Mn-C(3)-O(3)	=177,7	Mn-C(4)-O(4)	=175,8

(Die römischen Zahlen beziehen sich auf die folgende Transformation der in Tab.6.3.1 angegebenen Parameter: I = $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$)

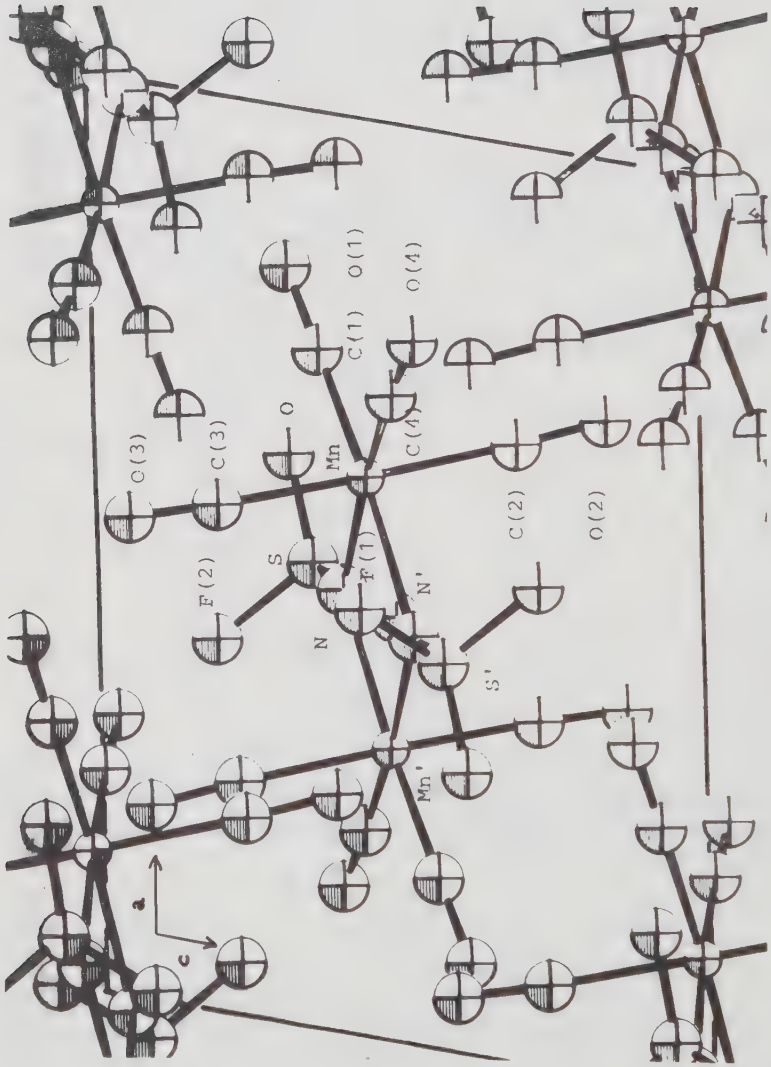
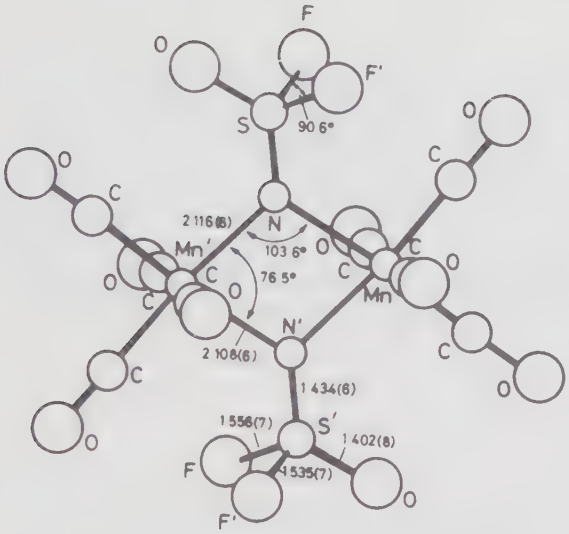


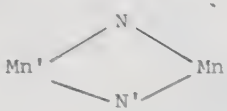
Abb. 6.4.1 $(Mn(CO)_4NSOF)_2$: Inhalt der Elementarzelle parallel (010)



$[Mn(CO)_4NSOF_2]_2$

Abb.6.4.2 Spiegelbild der Projektion einer $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$-Einheit parallel(010)

Bis(Mangantetracarbonyl-schwefeloxidifluoridimid) hat annähernd C_{2h}-Konfiguration,wobei die beiden Mangantetracarbonylgruppen durch zwei Brückenstickstoffatome zu zwei Oktaedern mit einer gemeinsamen Kante ergänzt werden.
Die beiden mit den Brückenstickstoffatomen verbundenen Schwefelatome haben je eine verzerrt tetraedrische Konfiguration(zwei Fluoratome und ein Sauerstoffatom).
Der intramolekulare Mn···Mn-Abstand in der vorliegenden Verbindung liegt bei 3,318 Å und ist damit länger,als der Mn-Mn Bindungsabstand von 2,92 Å im $Mn_2(CO)_{10}$,[96,97] einer der ersten binären Metallcarbonylverbindungen,bei der eine direkte Metall-Metall Bindung festgestellt wurde.



Die Winkel im planaren Zentrum des $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$-Moleküls sind: N-Mn-N' = 76,5° und Mn-N-Mn' = 103,6°.
Die Größe des N-Mn-N' Winkels von nur 76,5° schließt eine sonst durchaus denkbare Mn-Mn Metallbindung aus.
Die beobachteten Winkel sind gut vergleichbar mit den gefundenen Winkeln von 74,1° bzw. 105,9° im $(PhN{=}NMn(CO)_4)_2$.[94,95]
Der Winkel Mn-N-S von 128,2° ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem Winkel Mn'-N-S von 128,0°.
Da auch der Abstand Mn····S(3,207 Å) und Mn····S'(3,197 Å) innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist,liegt die verbrückte N-S Gruppe symmetrisch zu den beiden Manganatomen.

Durch die Lage der $NSOF_2$-Gruppe sind einige intromolekulare Wechselwirkungen zwischen der $NSOF_2$-Gruppe und den Carbonylgruppen vorhanden,wobei von folgenden Werten für die van der Waals-Radien ausgegangen wurde:
r_N=1,55Å[100]; r_O=1,50Å[100]; r_S=1,80Å[100]; r_F=1,55Å[100];
r_C=1,67Å[101,102]

N....C(1) = 2,96 Å	S.....C(1) = 3,31 Å
N....C(2) = 2,87	S.....C(4) = 3,28
N....C(3) = 2,81	F(1)..C(4) = 3,02
N....C(4) = 2,93	O.....C(1) = 2,95

Alle übrigen Werte stimmen gut mit der Summe der van der Waals Berührungsradien überein.
Die intramolekularen Wechselwirkungen innerhalb der $NSOF_2$-Gruppe werden im späteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert.
Im Folgenden sollen zunächst die Bindungsverhältnisse an den Carbonylgruppen untersucht werden,wobei dem sogenannten trans-Effekt eine besondere Bedeutung zukommen soll.
Zwar liegen bei den oktaedrischen Carbonylderivaten von Metallen der sechsten Nebengruppe ausführliche strukturelle[103] und chemische[104] Untersuchungen über den Einfluß der Substitution von CO-Gruppen durch Zweielektronen-Donoren vor.Auch sind bereits die Kristallstrukturen von mono-,di- und trisubstituierten Derivaten der Metallcarbonyle $(CO)_5MD$[105], $(CO)_4MD_2$[106] und $(CO)_3MD_3$[107] bekannt.Dagegen sind vom Mangan,Technetium und Rhenium fast nur Strukturen vom Typ $(CO)_5MX$ bekannt,wobei X jeweils ein Einelektronen-Donator ist.[108,109,110,111,112]
In diesen Verbindungen ist M-X Rückbindung möglich,falls die Liganden X über geeignete freie π-Orbitale verfügen.
Gleiches gilt für die M$\longrightarrow$D Rückbindung in substituierten Komplexen wie $XM(CO)_4D$ und $XM(CO)_3D_2$.
Daher war die Frage von Interesse,in wieweit X und D,hier also die $NSOF_2$-Gruppe mit den CO-Gruppen um die π-Bindung vom Metall zu den Liganden konkurrieren kann.Die schwingungsspektroskopische Bestimmung von C-O Valenzkraftkonstanten in Penta[113]- und Tetracarbonylmangan-Komplexen[114] lieferte bis jetzt nur indirekte Informationen zu dieser Fragestellung.
Nach der Diskussion um die Carbonylgruppen erfolgt die Diskussion um die $NSOF_2$-Gruppe.Den verbrückten Stickstoffatomen als Bindeglieder kommt dabei die zentrale Bedeutung zu.

6.4.1 Die $(CO)_4Mn$-N Gruppe

Der mittlere Mn-C Abstand der insgesamt zwei Carbonylgruppen in trans-Stellung zu den Brückenstickstoffatomen ist mit 1,807(10) Å erheblich kürzer als der mittlere axiale Mn-C Abstand von 1,899(10) Å.Ein Vergleich der Mn-C Bindungslängen in ähnlich verbrückten Mangantetracarbonylverbindungen wie z.B. im $(BrMn(CO)_4)_2$[115] oder $(PhN{=}NMn(CO)_4)$[94,95], Verbindungen ohne direkte Metall-Metall Bindung,zeigt, daß die zu den Brückenliganden in trans Stellung liegenden Carbonylgruppen erheblich kürzer sind,als die in cis Stellung liegenden.
Der Vergleich dieser Strukturuntersuchung mit(94,95 und 115) erhärtet die These von Dahl et al[115],daß ähnliche zweikernige Metallkarbonyle wie z.B. $KH(ORe(CO)_4)_2$[116], $(PhSRe(CO)_4)_2$[116] und $((Ph)_2AsMn(CO)_4)_2$[117] eine C_{2h}-Konfiguration besitzen sollten; das Ausmaß der Verkürzung der in trans-Stellung zu den Brückenliganden liegenden Carbonylgruppen hängt weitestgehend von der Natur der Liganden ab.
Tabelle 6.4.2 zeigt eine Zusammenstellung der Mn-C Abstände in verschiedenen Mangancarbonylkomplexen,wobei die Mn-C Bindungsabstände unterteilt wurden in solche, die in trans-Stellung und in solche,die in cis-Stellung zum Liganden stehen.Auf Fehlertoleranzen wurde verzichtet, da sie oft in der genannten Literatur nicht angegeben worden waren .

Tabelle 6.4.2 Mn-C Abstände in einigen Metallcarbonylkomplexen

Verbindung	trans Mn-C Abstände(Å)	cis-Mn-C Abstände(Å)	Lit.
$Mn_2(CO)_{10}$	1,792	1,83	97
$Cl\text{-}Mn(CO)_4P(Ph)_3$	1,75	1,84	118
$(BrMn(CO)_4)_2$	1,76	1,87	115
$(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$	1,81	1,89	diese Arbeit

Tabelle 6.4.2 Fortsetzung

Verbindung	trans Mn-C Abstände(Å)	cis Mn-C Abstände(Å)	Lit.
$(PhN{=}N\text{-}Mn(CO)_4)_2$	1,84	1,85	94,95
$C_6H_4CH_2N(CH_3)_2Mn(CO)_4$	1,80	1,85	119
$CH_3C(O)C_6H_4Mn(CO)_4$	1,83	1,86	120
$Mn_2(CO)_6PhAs(CH_3)_2$	1,80	1,82	121
$FeMn(CO)_8As(CH_3)_2$	1,75	1,84	122
$(Ph\text{-}C\text{-}OCH_3)Mn_2(CO)_9$	1,80	1,85	123
$Mn_2(CO)_8C_4H_6$	1,80	1,84	124
$(Ni(1,10\text{-phen})_3)(Mn(CO)_5)_2$	1,79	1,81	125
$PhNCHC_6H_4Mn(CO)_4$	1,78	1,81	126
$(bipy)Cd(Mn(CO)_5)_2$	1,77	1,78	127
$(terpy)Cd(Mn(CO)_5)_2$	1,79	1,79	128
$Mn_2(CO)_8(\mu\text{-}MMn(CO)_5)_2$	1,84	1,85	129
$X_2Sn(Mn(CO)_5)_2$	1,85	1,85	130
$Cl_3Sn\text{-}Mn(CO)_5$	1,83	1,89	131
$ClMn(CO)_5$	1,81	1,89	132
$HMn(CO)_5$	1,82	1,85	133
$(CO)_5Mn\text{-}Fe(CO)_4\text{-}Mn(CO)_5$	1,80	1,86	134
$CH_3Mn(CO)_5$	1,82	1,86	135

Eine Verkürzung der trans Mn-C Abstände ist mit zwei Ausnahmen[128,130] bei allen hier aufgeführten Mangancarbonylverbindungen zu beobachten.Das Ausmaß der Verkürzung hängt offensichtlich von der Art der weiteren Liganden ab. Bei 130 z.B. ist eine Verkürzung der trans Mn-C Abstände auch gar nicht zu erwarten,da das Zinnatom wegen seines niedrigen Elektronegativitätswertes auch nur gering in Konkurrenz zur Carbonylgruppe treten kann.

Vahrenkamp beschreibt die Bindungsverhältnisse am Manganatom in der Verbindung $ClMn(CO)_4P(Ph)_3$ [118]. Danach und nach der MO-Theorie der Übergangsmetalle [136,103] stehen dem Manganatom bei oktaedrischer Koordination drei gefüllte t_{2g}-Orbitale zur π-Rückbindung in den drei Raumrichtungen zur Verfügung. Demnach konkurrieren um ein π-Elektronenpaar jeweils die zwei zueinander trans-ständigen Liganden. Während nun die CO-Gruppen durch ihre freien π^*-Obitale sehr gut zur Rückbindung geeignet sind [137], ist z.B. über die π- Akzeptorfähigkeit der $NSOF_2$-Gruppe wenig bekannt.

Auf der Basis eines Kovalenzradius des Manganatoms von 1,39 Å [138] und des Stickstoffatoms (sp^2-Hybridisierung) von 0,68 Å [126] läßt sich der Bindungsabstand einer Mn-N Einfachbindung zu 2,07 Å bestimmen [139]. Diese Zahlen sind jedoch mit Vorsicht zu genießen, da der Kovalenzradius des Manganatoms in der Literatur von 1,31 Å bis 1,46 Å reicht. [140, 138, 133] Der in der vorliegenden Struktur gefundene mittlere Mn-N Bindungsabstand von 2,112(6) ist signifikant länger, als ein Mn-N Einfachbindungsabstand, so daß von einem Mn-N Bindungsgrad von 0,7-0,8 gesprochen werden kann. Diese Bindungslänge und der sehr kurze N-S Abstand von 1,434 Å lassen vermuten, daß eine Mn-N Rückbindung kaum vorhanden ist. Der gesamte π-Bindungsanteil in den beiden Raumrichtungen sollte auf die zu den Stickstoffatomen trans-ständigen Mn-C Bindungen konzentriert sein. Tatsächlich gehören diese Bindungen mit 1,81 Å mit zu den kürzeren bekannten Mn-C Bindungen [111,115] und können damit als Mn-C Bindungen mit einem Bindungsgrad von 1,5 bezeichnet werden.
Vahrenkamp hat für das oben erwähnte $ClMn(CO)_4P(Ph)_3$ eine Mn-C Doppelbindung mit einer Bindungslänge von 1,75 Å gefunden. Danach liegt bei ihm eine reine Mn-Cl-σ Bindung vor und alle fünf Mn-C-σ Bindungen sind gleich stark, während jedoch in der Mn-C Bindung trans zum Cl-Atom der π-Bindungsanteil um 50% höher ist als in den anderen Mn-C Bindungen.

Die Bindung Mn-C trans zum Phosphinliganden ist bei Vahrenkamp ebenfalls nur 1,75 Å lang.Daraus muß geschlossen werden,daß auch hier die π-Bindung auf der dem Phosphor abgewandten Seite des Manganatoms lokalisiert ist.

Die beiden zueinander trans-ständigen Bindungen Mn-C(2) und Mn-C(3) in der hier vorliegenden Struktur sind mit durchschnittlich 1,90 Å um 0,09 Å länger als die Mn-C(1) und Mn-C(4) Bindungen.Hier konkurrieren zwei gleichstarke Akzeptoren um das zur Verfügung stehende π-Elektronenpaar,wobei der Mn-C Bindungsgrad auch hier nur maximal 1,5 werden kann.
Parallel zu dieser Schwächung von Mn-C(2) und Mn-C(3) verläuft die Verfestigung von C(2)-O(2) und C(3)-O(3), die um durchschnittlich 0,02 Å kürzer sind als C(1)-O(1) und C(4)-O(4).Allerdings ist diese Verfestigung so gering, daß sie noch in die Fehlertoleranz hineinfällt;die Tendenz ist jedoch klar erkennbar.
Untersuchungen zur Reaktivität von oktaedrischen Metall-Carbonyl -Komplexen[104],speziell $HalMn(CO)_5$ und $HalMn(CO)_4D$[141] ergaben,daß Ligandensubstitution vorwiegend trans zu CO-Gruppen eintritt.Dieser oktaedrische trans-Effekt manifestiert sich in der vorliegenden Strukturuntersuchung. Weitere kristallographische Untersuchungen und Reaktivitätsuntersuchungen werden klären müssen,ob es an oktaedrischen Komplexen tatsächlich stärker trans dirigierende Liganden als die CO-Gruppen gibt.

6.4.2 Die $NSOF_2$-Gruppe

Sowohl die Ähnlichkeit mancher physikalischer Eigenschaften als auch vergleichbare chemische Reaktionen veranlaßten Sundermeyer et al[142] schon frühzeitig,die Schwefeloxidifluoridimide(oder auch Imidosulfuryldifluoride[142] bzw. Iminosulfur Oxidifluoride[20]genannt) als Pseudohalogene anzusehen.

In der Tat genügt die $NSOF_2$-Gruppe im Vergleich mit anderen als Pseudohalogenenbezeichneten Gruppen dem Konzept von Birkenbach et al.[143,144] Zum Beispiel stellt die Gruppe meist den negativen Teil einer polaren Verbindung dar,die Wasserstoffverbindung ist eine Säure und die Interhalogen-Pseudohalogen-Verbindungen wurden ebenso dargestellt,wie einige typische Salze.[145-148] Nach Glemser et al[149] besitzt die $NSOF_2$-Gruppe eine den leichteren Halogenen vergleichbare Elektronegativität von 3,13.Dieser Wert ist etwas geringer als der für die NSF_2-Gruppe bestimmte von 3,3.[150] $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ kann deshalb durchaus mit $ClMn(CO)_5$ oder $(BrMn(CO)_4)_2$ verglichen werden.

Der N-S Abstand im$(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ ist mit 1,434 Å um 0,06 Å kleiner als im $ClNSOF_2$[9] und entspricht ziemlich genau dem Mittel des N-S Abstandes im NSF_3(1,416Å) und dem N-S Abstand im NSF(1,446 Å),wodurch ein Bindungsgrad von 2,5-2,6 angenommen werden kann.[3] Dieses Ergebnis stimmt mit einem angenommenen Bindungsgrad von 0,70-0,80 für je eine Mn-N Bindung überein,ohne die Oktettregel am Stickstoffatom zu verletzen.(Bei einem angenommenen Bindungsgrad von 2,5 für eine N-S Bindung muß rein formal gesehen den Mn-N Bindungen ein Bindungsgrad von 0,75 zugeschrieben werden,obwohl solch ein Formalismus sicher problematisch ist.)

Ähnlich niedrige N-S Abstände,die auf starke $d\pi$-$p\pi$ Bindungsanteile zwischen Schwefel und Stickstoff schließen lassen, finden sich in einer Reihe $X\text{-}NSF_2$ bzw.$X\text{-}(NSF_2)_2$ Verbindungen (X= Cl[151,152],Hg[153],CF_3[154]) und im $ClNSOF_2$[9] ,der,neben in dieser Arbeit beschriebenen Strukturuntersuchungen, einzigen mit Hilfe von Elektronenbeugung untersuchten $NSOF_2$-Verbindung.

Die $NSOF_2$-Gruppe im $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ besitzt einen ebenfalls kleinen S-O Abstand von 1,402 Å,der einer S=O Doppelbindung entspricht.[9]

S=O Doppelbindungen sind einerseits als $d\pi$-$p\pi$ Wechselwirkungen zwischen den 2p-Orbitalen des Sauerstoffatoms und den $3d_{x^2-y^2}$ und $3d_{z^2}$ Orbitalen des Schwefelatoms beschrieben worden,[155-161]

andererseits wird die Beteiligung von d-Orbitalen des Schwefels ausgeschlossen.[162-164]
Cruickshank[165] gibt eine Linearbeziehung zwischen der Bindungslänge einer S-O Bindung und der Bindungsordnung an und ordnet nach derSchomaker-Stevenson Beziehung[166] einer S-O Einfachbindung den Bindungsabstand 1,69 Å zu.
Nach Cruickshanks Linearbeziehung müßte man allerdings einer Doppelbindung den sehr kurzen S-O Abstand von 1,30Å zuordnen[167].Geht man jedoch davon aus,daß im SO_2F_2-Molekü-echte S=O Doppelbindungen vorhanden sind,die mit 1,403 Å angeben sind[168],wird Cruickshanks Linearbeziehung sehr problematisch.
Der bislang kürzeste S-O Abstand dürfte außer dem axialen S-O Abstand im S_3O_9[169] im $OSF_3^+AsF_6^-$ zu finden sein,wo er mit 1,35(1) Å angegeben wird[170]. Der angebene hohe Standardfehler erlaubt allerdings keinen echten Vergleich mit den Werten im S_3O_9.
Die in der vorliegenden Struktur gefundenen S-F Abstände sind signifikant verschieden: S-F(1) = 1,556(7) Å und S-F(2) = 1,535(7) Å; sie liegen damit erheblich unter einem S-F Einfachbindungsabstand von 1,76 Å[9].
Noch kürzere S-F Abstände wurden z.B.im $OSF_3^+AsF_6^-$ gefunden(1,44 bzw.1,45Å),[170] während Cruickshank[171] und Braune[172] für das Schwefelhexafluorid einen S-F Abstand von 1,56 Å angeben.
Nach dem VSEPR-Modell[87] verkleinert das einsame Elektronenpaar am Schwefel des $ClNSF_2$ den F-S-F Winkel auf 89,8° im Vergleich zum $ClNSOF_2$ von 92,9°.Der gleiche Trend wird beim OSF_2(92,2°) und $OSOF_2$(96,7°) beobachtet.
$Hg(NSF_2)_2$ besitzt einen F-S-F Winkel von 88,3°,[153] $Hg(NSOF_2)_2$ würde mit Sicherheit einen höheren F-S-F Winkel aufweisen.
Der relativ kurze F-S Abstand in Verbindung mit einem F-S-F Winkel von ca.91° im $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ läßt einen hohen Anteil intramolekularer Wechselwirkungen erwarten. Tatsächlich bestehen in der vorliegenden Struktur bei einem intramolekularen F····F Abstand von 2,197 Å erhebliche van der Waals Kontakte.

Der große Winkel am Stickstoffatom (Mn-N-S = 128°) läßt sich hier natürlich nicht als Folge einer Aufweitung des sp^2-hybridisierten Stickstoffatoms durch ein freies Elektronenpaar wie beim $Hg(NSF_2)_2$ deuten,wo ein Winkel Hg-N-S von 130° gefunden wurde[153],sondern die Aufweitung des Mn-N-S Winkels ist nur im Zusammenhang mit der Verkleinerung des Winkels Mn-N-Mn' zu deuten.Tatsächlich beträgt die Winkelsumme aller Winkel um das Stickstoffatom 360°,so daß eine planare Ebene durch die beiden Manganatome,das Stickstoff-und das Schwefelatom gelegt werden kann. Bei dieser Atomanordnung sind die Packungsverhältnisse am günstigsten.
Der N-S-O Winkel von 126,0° ist der größte Winkel um das Schwefelatom.Diese Tatsache läßt sich ebenfalls mit dem VSEPR-Modell in Einklang bringen,wonach Doppelbindungsorbitale den größten Raum beanspruchen und in Molekülen der Form AX_4 und AX_3E der zwischen zwei Doppelbindungen liegende Winkel stets der größte ist.Bedenkt man ferner, daß der N-S Bindungsabstand von 1,434Å eine Bindungsordnung von 2,5-2,6 nahelegt,ist die große Abweichung vom idealen Tetraederwinkel verständlich.
Nach dem VSEPR-Modell sollten in der Reihenfolge N-S-F, F-S-O,F-S-F die Winkel kleiner werden,was in der vorliegenden Struktur auch zutrifft :

$\sphericalangle$N-S-F(2) = 111,7° $\quad$ $\sphericalangle$N-S-F(1) = 111,0°
$\sphericalangle$O-S-F(2) = 105,6° $\quad$ $\sphericalangle$O-S-F(1) = 106,0°
$\sphericalangle$F(1)-S-F(2)=90,6°

Die Winkel N-S-F(1) und N-S-F(2) bzw.O-S-F(1) und O-S-F(2) sind innerhalb der Standardabweichungen gleich.
Da alle S-X Abstände (X=F,O,N) ungewöhnlich kurz sind, sind neben den bereits beschriebenen F...F van der Waals Kontakte weitere intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Liganden des Schwefels zu erwarten.

Mit 2,36 Å für F····O,2,47 Å für F····N und 2,53 Å für N···O liegen die nichtbindenden intramolekularen Abstände weit unter den für die van der Waals Kontakte berechneten Abständen(siehe S. 84).Die Tendenz der Winkelverkleinerug vom ∢N-S-O zu ∢F-S-F ist auch im $ClNSOF_2$ zu beobachten, so daß in beiden Verbindungen vermutlich die gleiche Hybridisierung der Orbitale am Schwefel vorherrscht.

7 Die Kristallstruktur von $Re(CO)_5NSOF_2$-

7.1 Einleitung

Analog den Verbindungen $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ und $(Re(CO)_4NSOF_2)_2$ konnte auch $Re(CO)_5NSOF_2$ nach den bereits beschriebenen Methoden (siehe 2.1.3) dargestellt und charakterisiert werden.Von Interesse war es,weitere Angaben über die Bindungsstärke einzelner Bindungen in der $NSOF_2$-Gruppe zu erhalten.Ein Vergleich der NSO-Frequenzen einer Schwefeloxiddifluoridimide ist in Tabelle 7.1.1 gegeben:

Tabelle 7.1.1 Vergleich der NSO-Frequenzen einiger Schwefeloxiddifluoridimide(cm^{-1})

Verbindung	ν_{as} NSO	ν_s NSO	$\frac{\nu_{as}+\nu_s}{2}$	Lit.
$Ag^+NSOF_2^-$	1460	1125	1292,5	24
$(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$	1390	1202	1296	23
$(Mn(CO)_3XNSOF_2)_2$	1395	1180	1288	24
$(Re(CO)_4NSOF_2)_2$	1395	1205	1300	23
$Re(CO)_5NSOF_2$	1461	1212	1397	23

Die gemittelten Werte aus ν_{as}NSO und ν_sNSO[175] ergeben für diese Verbindungen ungefähr den gleichen Wert.Das bedeutet,daß sich auch die Bindungsverhältnisse in den $NSOF_2$-Gruppen nur wenig unterscheiden.
Dieses und die Theorie des trans-Effektes von Carbonylgruppen galt es in einer weiteren Strukturuntersuchung zu überprüfen.Es wurde deshalb die Verbindung $Re(CO)_5NSOF_2$ durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse untersucht.

7.2 Experimentelles,Gitterkonstanten,Raumgruppe und röntgenographische Dichte

Ein prismenförmiger Einkristall mit den Dimensionen 0,24x 0,29x0,19mm wurde unter Luftfeuchtigkeitsauschluß in eine Glaskapillare eingeschmolzen.

Präzessions-und Weißenbergaufnahmen dieses Kristalls ergaben eine monokline Elementarzelle mit den durch das Vierkreisdiffraktometer verfeinerten Gitterkonstanten(bei 20°C)

$$a = 10{,}947\,\text{Å} \pm 0{,}11\,\text{Å} \qquad \alpha = \gamma = 90^\circ$$
$$b = 7{,}701\,\text{Å} \pm 0{,}08\,\text{Å} \qquad \beta = 97{,}36^\circ$$
$$c = 12{,}831\,\text{Å} \pm 0{,}13\,\text{Å}$$

Das Volumen der Elementarzelle errechnete sich zu V=1072,8Å ± 3,0 Å.
Die systematischen Auslöschungen(Reflexe hOl nur mit l=2n und OkO nur mit k=2n)ergaben die Raumgruppe P_{2_1}/c(Nr.14 der International Tables)[33].Für Z=4 resultierte eine röntgenographische Dichte von 2,64g/cm^3.
Die zentrosymmetrische Raumgruppe P_{2_1}/c besitzt zweizählige Schraubenachsen parallel zu b in (x,z) = (0,1/4)etc. und Gleitspiegelungen senkrecht zur b-Achse bei y=1/4 und 3/4 mit Gleitkomponenten von c/2.
Möglich sind folgende vier allgemeine Punktlagen

$$x,y,z;\quad \bar{x},\bar{y},\bar{z};\quad \bar{x},1/2+y,1/2-z;\quad x,1/2-y,1/2+z$$

und folgende vier spezielle Punktlagen,die alle auf einer $\bar{1}$-Achse liegen:

2	a	$\bar{1}$	0 , 0 , 0 ;	0 ,1/2,1/2
2	b	$\bar{1}$	1/2,0 , 0 ;	1/2,1/2,1/2
2	c	$\bar{1}$	0 , 0 ,1/2;	0 ,1/2 ,0
2	d	$\bar{1}$	1/2,0,1/2 ;	1/2,1/2,0

Zur Strukturbestimmung wurden an einem Einkristall mit den beschriebenen Dimensionen mit einem computergesteuerten HILGER-WATTS Vierkreisdiffraktometer ($Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $K_{\alpha 1}$=0,70926Å,Zr-Filter,ω-2θ Methode,Szintillationszähler) die Intensitäten von 975 nicht symmetrieäquivalenten Reflexen gemessen.

Damit wurde ein vollständiger Datensatz im Bereich $\sin\Theta/\lambda \leq 0{,}48\ \text{Å}^{-1}$ erfaßt. Zwischen den Bereichen $\sin\Theta/\lambda \leq 0{,}39$ und $\sin\Theta/\lambda \leq 0{,}48$ (das entspricht einem Θ-Winkel zwischen 16° und 20°) waren die Reflexintensitäten der meisten beobachteten Reflexe bereits so schwach, daß sie nicht mehr signifikant erfaßt werden konnten. Ein größerer Kristall hätte auf der anderen Seite eine zu hohe Absorption verursacht. Der lineare Absorptionskoeffizient für $Mo_{K\alpha}$-Strahlung betrug $\mu = 122{,}0\,cm^{-1}$, die minimalen und maximalen Absorptionen für den verwendeten Kristall betrugen $\mu \cdot R_{max} = 5{,}2$ und $\mu \cdot R_{min} = 2{,}23$. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die gemessenen Intensitäten wurden auf die gemittelte Intensität aller Referenzreflexe skaliert und durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu relativen Strukturfaktoren reduziert.

7.3 Gang der Strukturbestimmung

Die Struktur wurde mit Hilfe dreidimensionaler Patterson- und Fouriermethoden gelöst. Ausgangspunkt zur Bestimmung der Struktur waren vier hohe Elektronendichtemaxima, die eindeutig Re-Re Vektoren zugeordnet werden konnten. Eine isotrope Verfeinerung der Re-Positionen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab den als Zuverlässigkeitsindex bekannten R-Wert von 0,29.
Aus der anschließenden Differenz-Synthese konnten alle Atompositionen bestimmt werden, wobei von einer zu erwartenden oktaedrischen Koordination um das Rheniumatom und im übrigen von gleichen Bindungsverhältnissen an der $NSOF_2$-Gruppe ausgegangen wurde.
Mit den endgültigen R-Werten $R_1 = 18{,}3\%$ und $R_2 = 14{,}3\%$ für die isotrope Verfeinerung aller Atome und den R-Werten $R_1 = 12{,}6\%$ und $R_2 = 9{,}2\%$ für die anisotrope Verfeinerung aller Atome, wobei die atomaren Streufaktoren für Rhenium auf den Effekt der anomalen Dispersion korrigiert wurden, lagen die R-Werte höher als beim $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$. Dieses Ergebnis war jedoch von der Datenqualität der gemessenen Daten her verständlich.

Die Parameter der Atome mit den isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 7.3.1 angegeben.Die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 7.3.2 angeführt.Tabelle 7.3.3 zeigt den Vergleich der beobachteten Strukturfaktoren mit den berechneten.

Tabelle 7.3.1 Koordinaten der Atome und isotrope Temperaturfaktoren

Atom	x	y	z	B($Å^2$)
Re	0,2806(1)	0,0435(2)	-0,1398(1)	5,3(1)
S	0,2435(11)	-0,0442(17)	0,1084(9)	6,3(4)
N	0,3090(27)	0,0085(34)	0,0239(23)	5,8(12)
O	0,2817(28)	-0,0325(40)	0,2184(22)	10,6(15)
F(1)	0,1090(24)	0,0274(44)	0,1025(24)	12,8(15)
F(2)	0,1955(35)	-0,2286(42)	0,0989(22)	11,3(14)
O(1)	0,0877(35)	-0,2515(39)	-0,1697(27)	8,5(14)
O(2)	0,4779(35)	0,3371(42)	-0,1018(25)	8,6(12)
O(3)	0,0866(30)	0,3173(43)	-0,1132(24)	8,7(13)
O(4)	0,4770(31)	-0,2329(45)	-0,1596(22)	8,0(12)
O(5)	0,2517(30)	0,0978(35)	-0,3754(21)	7,1(12)
C(1)	0,1583(41)	-0,1370(46)	-0,1623(33)	9,6(21)
C(2)	0,4115(46)	0,2256(37)	-0,1129(26)	3,8(13)
C(3)	0,1691(40)	0,2002(105)	-0,1206(32)	9,0(24)
C(4)	0,3953(43)	-0,1220(81)	-0,1574(32)	8,2(19)
C(5)	0,2576(33)	0,0779(38)	-0,2850(25)	2,3(10)

Koeffizienten der
faktoren($\times 10^4$ für

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Re	169(2)	220(4)	51(1)	-1(3)	25(1)	3(?)
S	198(17)	272(29)	48(10)	-4(20)	30(9)	21(13)
N	129(38)	140(78)	91(29)	29(40)	39(26)	23(33)
O	226(46)	484(94)	74(29)	34(56)	37(25)	43(37)
F(1)	143(34)	769(119)	203(34)	143(53)	83(25)	86(49)
F(2)	427(73)	400(88)	159(33)	-98(66)	93(40)	70(40)
O(1)	246(58)	175(73)	172(36)	-45(51)	37(34)	-5(41)
O(2)	362(71)	182(75)	143(34)	-85(61)	37(36)	18(42)
O(3)	126(43)	411(94)	136(33)	-84(52)	-4(30)	24(42)
O(4)	180(44)	472(100)	83(26)	11(52)	24(27)	0(38)
O(5)	321(57)	411(91)	14(22)	-66(53)	-18(24)	54(31)
C(1)	197(63)	-11(64)	155(46)	1(57)	104(43)	-27(47)
C(2)	267(83)	-65(54)	49(28)	-41(56)	7(37)	27(33)
C(3)	62(52)	1765(363)	34(33)	221(113)	-65(34)	286(90)
C(4)	201(68)	969(225)	40(35)	270(104)	3(37)	213(69)
C(5)	200(53)	119(83)	-12(24)	-30(50)	-50(24)	5(31)

Die für C(1) und C(2) berechneten negativen Werte in β_{22} sind ebenfalls von der Datenqualität her erklärbar. Normalerweise sollten in β_{11}, β_{22} und β_{33} keine negativen Werte auftauchen.

Tabelle 7.3.3 (siehe umseitig)
Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren

Aus den in Tabelle 7.3.2 angegebenen Koeffizienten β_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren wurden für die Atome der Verbindung $Re(CO)_5NSOF_2$ außer den Kohlenstoffatomen die mittleren Schwingungsamplituden $\sqrt{\bar{U}^2}$ in Richtung der Hauptachsen ihrer Schwingungsellipsoide berechnet.
In Tabelle 7.3.4 sind für die angegebenen Atome die Schwingungsamplituden und die Richtungen der Hauptachsen ihrer Schwingungsellipsoide bezogen auf das orthogonale Achsensystem mit Achsen parallel a,b,c^* angeben.

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FO	FCA	H	K	L	FOB	FCA
8	1	0	25	-20	5	2	-2	32	-33	3	1	-1	212	201
8	1	-1	55	-50	5	2	-3	33	30	3	1	-2	55	-58
8	1	-2	0	11	5	2	-4	30	99	3	1	-3	20	12
8	1	-3	54	-55	5	2	-5	57	-54	3	1	-4	17	04
8	1	-4	24	17	5	2	-6	12	7	3	1	-5	152	-151
8	2	-1	34	-27	5	2	-7	30	-30	3	1	-6	69	69
7	1	0	0	8	5	2	-8	34	-101	3	1	-7	64	60
7	1	-1	69	67	5	3	0	57	-49	3	1	-8	21	-22
7	1	-2	25	-23	5	3	-1	100	-100	3	1	-9	97	94
7	1	-3	92	-85	5	3	-2	112	103	3	2	0	152	148
7	1	-4	6	7	5	3	-3	40	42	3	2	-1	14	-17
7	1	-5	36	-23	5	3	-4	2	5	3	2	-2	144	143
7	1	-6	17	19	5	3	-5	84	84	3	2	-3	87	-87
7	2	0	85	81	5	3	-6	83	-87	3	2	-4	127	-132
7	2	-1	38	-34	5	3	-7	61	-59	3	2	-5	33	34
7	2	-2	26	-19	5	4	0	48	-48	3	2	-6	57	-60
7	2	-3	33	-26	5	4	-1	43	48	3	2	-7	72	70
7	2	-4	83	-72	5	4	-2	6	-17	3	2	-8	121	123
7	2	-5	43	35	5	4	-3	77	68	3	2	-9	44	-52
7	3	0	18	4	5	4	-4	43	45	3	3	0	97	93
7	3	-1	20	27	5	4	-5	56	-58	3	3	-1	104	101
7	3	-2	47	-47	4	1	0	43	-42	3	3	-2	87	-86
7	3	-3	46	-38	4	1	-1	9	4	3	3	-3	20	-22
6	1	0	32	32	4	1	-2	40	-37	3	3	-4	61	-67
6	1	-1	36	35	4	1	-3	182	-154	3	3	-5	72	-77
6	1	-2	22	20	4	1	-4	50	48	3	3	-6	80	90
6	1	-3	98	94	4	1	-5	68	68	3	3	-7	50	57
6	1	-4	35	-34	4	1	-6	12	7	3	3	-8	31	33
6	1	-5	74	-68	4	1	-7	113	111	3	4	0	37	41
6	1	-6	0	-12	4	1	-8	30	-28	3	4	-1	10	-10
6	1	-7	47	-45	4	1	-9	64	-57	3	4	-2	37	29
6	2	0	54	-54	4	2	0	131	133	3	4	-3	90	-98
6	2	-1	67	66	4	2	-1	101	-124	3	4	-4	38	-35
6	2	-2	82	75	4	2	-2	116	-108	3	4	-5	40	37
6	2	-3	35	-31	4	2	-3	0	14	3	4	-6	6	-9
6	2	-4	24	21	4	2	-4	53	-59	3	5	0	71	71
6	2	-5	54	-45	4	2	-5	94	82	3	5	-1	0	18
6	2	-6	72	-71	4	2	-6	118	118	3	5	-2	72	-72
6	2	-7	35	38	4	2	-7	30	-32	3	5	-3	5	-2
6	2	-8	71	69	4	2	-8	17	15	3	5	-4	30	-39
6	3	0	28	12	4	3	0	73	-79	2	1	0	33	40
6	3	-1	31	22	4	3	-1	0	5	2	1	-1	110	-109
6	3	-2	69	69	4	3	-2	83	-79	2	1	-2	89	83
6	3	-3	73	-69	4	3	-3	109	-106	2	1	-3	244	257
6	3	-4	41	-34	4	3	-4	93	84	2	1	-4	99	-99
6	3	-5	17	-21	4	3	-5	44	46	2	1	-5	15	-7
6	4	0	85	72	4	3	-6	30	29	2	1	-6	28	-30
6	4	-1	42	37	4	3	-7	60	64	2	1	-7	200	-198
6	4	-2	32	-31	4	4	0	44	38	2	1	-8	48	37
6	4	-3	32	-31	4	4	-1	130	-129	2	1	-9	34	28
5	1	0	22	-20	4	4	-2	48	-50	2	2	0	282	-274
5	1	-1	141	-136	4	4	-3	3	6	2	2	-1	181	177
5	1	-2	9	21	4	4	-4	0	-12	2	2	-2	127	131
5	1	-3	67	66	4	4	-5	33	89	2	2	-3	47	48
5	1	-4	13	12	4	4	-6	43	51	2	2	-4	129	133
5	1	-5	93	88	4	4	-6	43	51	2	2	-4	129	133
5	1	-6	28	-29	4	5	0	50	-52	2	2	-5	112	-113
5	1	-7	97	-93	4	5	-1	15	6	2	2	-6	134	-131
5	1	-8	0	3	4	5	-2	63	-59	2	2	-7	0	-11
5	2	0	107	-108	4	5	-3	20	-19	2	2	-8	84	-84
5	2	-1	35	36	3	1	0	42	38	2	2	-9	53	57

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
2	3	0	28	26	1	5	0	104	-98	1	2	6	127	-119
2	3	-1	50	-50	1	5	-1	14	-8	1	2	7	71	-69
2	3	-2	95	88	1	5	-2	51	44	1	2	8	81	77
2	3	-3	111	116	1	5	-3	0	3	1	2	9	0	14
2	3	-4	50	-52	1	5	-4	73	69	1	3	1	48	45
2	3	-5	24	-22	1	5	-5	14	17	1	3	2	6	5
2	3	-6	66	-66	0	1	1	240	251	1	3	3	50	53
2	3	-7	90	-90	0	1	2	102	100	1	3	4	106	108
2	3	-8	67	61	0	1	3	250	-232	1	3	5	89	-88
2	4	0	70	-68	0	1	4	64	66	1	3	6	37	-43
2	4	-1	133	127	0	1	5	80	-74	1	3	7	16	-18
2	4	-2	25	28	0	1	6	39	-77	1	3	8	60	-59
2	4	-3	31	29	0	1	7	212	187	1	4	1	100	-94
2	4	-4	46	44	0	1	8	0	-17	1	4	2	58	53
2	4	-5	103	-99	0	1	9	2	2	1	4	3	81	81
2	4	-6	40	-38	0	2	0	191	202	1	4	4	16	-24
2	4	-7	22	4	0	2	1	103	103	1	4	5	43	44
2	5	0	52	49	0	2	2	22	-23	1	4	6	50	-51
2	5	-1	18	-7	0	2	3	44	46	1	4	7	87	-91
2	5	-2	135	125	0	2	4	110	-117	1	5	1	12	-10
2	5	-3	39	33	0	2	5	95	-85	1	5	2	14	3
2	5	-4	69	-66	0	2	6	57	56	1	5	3	14	13
2	5	-5	10	-10	0	2	7	29	-34	1	5	4	89	85
1	1	0	53	-54	0	2	8	97	96	1	5	5	18	-17
1	1	-1	173	-187	0	2	9	65	61	2	1	1	247	-264
1	1	-2	4	15	0	3	1	139	137	2	1	2	71	-75
1	1	-3	36	-34	0	3	2	123	123	2	1	3	101	101
1	1	-4	58	56	0	3	3	102	-104	2	1	4	0	15
1	1	-5	204	202	0	3	4	80	-61	2	1	5	140	140
1	1	-6	32	-23	0	3	5	57	-59	2	1	6	47	39
1	1	-7	46	-40	0	3	6	91	-80	2	1	7	106	-103
1	1	-8	59	-50	0	3	7	80	81	2	1	8	20	-24
1	1	-9	170	-128	0	3	8	62	62	2	1	9	49	-38
1	2	0	35	-33	0	4	0	119	115	2	2	1	107	-108
1	2	-1	13	-9	0	4	1	154	145	2	2	2	36	-34
1	2	-2	37	-31	0	4	2	5	-3	2	2	3	103	-106
1	2	-3	51	47	0	4	3	79	76	2	2	4	172	171
1	2	-4	68	69	0	4	4	69	-65	2	2	5	70	70
1	2	-5	0	0	0	4	5	112	-110	2	2	6	17	-6
1	2	-6	33	31	0	4	6	25	23	2	2	7	53	53
1	2	-7	32	-32	0	4	7	29	-29	2	2	8	109	-98
1	2	-8	116	-114	0	5	1	35	32	2	3	1	113	-112
1	2	-9	35	33	0	5	2	133	122	2	3	2	104	-104
1	3	0	151	-143	0	5	3	30	-24	2	3	3	67	69
1	3	-1	82	-80	0	5	4	29	-28	2	3	4	5	-5
1	3	-2	62	57	0	5	5	0	-6	2	3	5	54	56
1	3	-3	32	-31	1	1	1	137	146	2	3	6	91	95
1	3	-4	103	101	1	1	2	0	-5	2	3	7	63	-63
1	3	-5	36	38	1	1	3	104	96	2	4	1	80	-91
1	3	-6	81	-78	1	1	4	52	54	2	4	2	29	-37
1	3	-7	13	-8	1	1	5	234	-207	2	4	3	88	-79
1	3	-8	46	-45	1	1	6	12	-11	2	4	4	46	44
1	4	0	15	-13	1	1	7	38	-32	2	4	5	81	83
1	4	-1	53	-43	1	1	8	44	-39	2	4	6	9	12
1	4	-2	53	-48	1	1	9	141	123	2	5	1	39	-41
1	4	-3	114	108	1	2	1	40	-38	2	5	2	137	-127
1	4	-4	39	43	1	2	2	107	109	2	5	3	22	5
1	4	-5	20	8	1	2	3	40	39	2	5	4	0	-8

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
3	1	3	126	-135	5	1	4	15	18	8	2	0	32	-35
3	1	4	50	-51	5	1	5	31	-28	8	2	-1	20	22
3	1	5	101	104	5	1	6	3	7	8	2	-2	27	30
3	1	6	30	39	5	1	7	19	1	8	2	-3	0	9
3	1	7	73	67	5	2	1	29	-34	8	2	-4	33	31
3	1	8	29	29	5	2	2	38	40	8	2	-5	23	-23
3	2	1	95	94	5	2	3	0	4	8	2	-6	32	-34
3	2	2	148	-155	5	2	4	38	44	8	3	0	12	1
3	2	3	27	-26	5	2	5	34	33	8	3	-1	0	-6
3	2	4	32	-28	5	2	6	47	-52	8	3	-2	34	35
3	2	5	50	-48	5	3	1	27	-30	8	3	-3	30	27
3	2	6	116	113	5	3	2	60	-56	8	3	-4	31	-14
3	2	7	49	50	5	3	3	69	69	8	3	-5	18	-4
3	2	8	15	-20	5	3	4	54	56	8	1	-5	52	51
3	3	1	16	-3	5	3	5	15	-15	8	1	-6	0	-13
3	3	2	47	48	5	4	1	80	-74	8	1	-7	0	18
3	3	3	64	-69	5	4	2	37	33	8	1	-8	0	-13
3	3	4	81	-85	5	4	3	10	-5	8	1	-9	52	-48
3	3	5	61	63	6	1	1	98	-100	9	2	0	2	8
3	3	6	14	-4	6	1	2	10	-13	9	2	-3	21	24
3	3	7	30	33	6	1	3	0	-4	9	2	-4	0	4
3	4	1	89	84	6	1	4	24	-22	8	2	-5	15	20
3	4	2	47	-36	6	1	5	34	31	8	2	-6	45	48
3	4	3	36	-36	6	2	1	0	8	8	2	-7	28	-31
3	4	4	0	0	6	2	2	51	-52	9	2	-8	24	-28
3	4	5	52	-57	6	2	3	51	-48	9	3	0	34	-35
3	4	6	35	38	6	2	4	58	61	8	3	-1	27	-25
3	5	1	0	10	6	2	5	28	-6	9	3	-2	0	0
3	5	2	29	26	6	3	1	65	-68	8	3	-3	22	-23
3	5	3	25	-12	6	3	2	41	-36	9	3	-4	29	29
4	1	1	134	140	6	3	3	13	3	9	3	-5	35	29
4	1	2	25	33	6	3	4	45	-49	9	3	-6	11	-13
4	1	3	31	-37	6	4	1	21	11	9	3	-7	4	7
4	1	4	20	17	7	1	1	50	50	8	4	0	7	-1
4	1	5	109	-114	7	1	2	20	16	8	4	-1	34	-32
4	1	6	27	-26	7	1	3	57	-57	9	4	-2	28	-24
4	1	7	53	50	7	1	4	20	-11	8	4	-3	22	24
4	2	1	34	38	7	2	1	30	32	9	4	-4	0	-5
4	2	2	49	48	7	2	2	11	-16	8	4	-5	10	15
4	2	3	72	77	7	2	3	0	19	7	1	-7	87	90
4	2	4	103	-109	7	3	1	20	18	7	1	-8	0	-14
4	2	5	36	-36	8	1	1	67	57	7	1	-9	16	18
4	2	6	39	-42	10	1	0	21	10	7	1	-10	24	-18
4	2	7	51	-43	10	1	-1	47	36	7	2	-8	47	40
4	3	1	110	109	10	1	-2	10	-4	7	2	-7	5	18
4	3	2	99	100	10	1	-3	0	12	7	2	-8	87	75
4	3	3	28	-33	10	1	-4	14	-8	7	2	-9	39	-42
4	3	4	42	46	10	1	-5	37	-32	7	3	-4	0	11
4	3	5	79	-80	10	2	0	13	7	7	3	-5	14	-12
4	3	6	76	-79	10	2	-1	20	6	7	3	-6	41	54
4	4	1	30	29	10	2	-2	23	24	7	3	-7	51	53
4	4	2	26	27	10	2	-3	3	-11	7	3	-8	0	-25
4	4	3	97	96	9	1	0	0	7	7	4	0	23	25
4	4	4	45	-44	9	1	-1	11	-22	7	4	-1	38	-38
4	4	5	32	-27	9	1	-2	11	14	7	4	-2	17	5
4	5	1	20	16	9	1	-3	44	54	7	4	-3	32	-33
4	5	2	65	62	9	1	-4	0	-10	7	4	-4	23	-25
5	1	1	30	-32	9	1	-5	0	-2	7	4	-5	55	53
5	1	2	17	-11	9	1	-6	0	-11	7	4	-6	17	10
5	1	3	89	91	9	1	-7	55	-56	7	4	-7	22	13

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
7	5	0	0	8	4	3	-9	27	-42	2	7	-3	0	-23
7	5	-1	17	7	4	3	-10	15	7	1	1	-10	38	29
7	5	-2	60	-57	4	4	-7	24	-33	1	2	-10	23	-16
7	5	-3	0	-6	4	4	-8	12	1	1	3	-9	58	-63
7	5	-4	0	14	4	4	-9	46	-50	1	3	-10	71	74
7	5	-5	25	-2	4	5	-4	68	65	1	4	-8	38	-43
6	1	-8	34	26	4	5	-5	0	17	1	4	-9	44	40
6	1	-9	69	72	4	5	-6	24	33	1	4	-10	0	-15
6	1	-10	0	-7	4	5	-7	11	14	1	5	-6	70	-71
6	2	-8	13	18	4	5	-8	42	-62	1	5	-7	12	-8
6	2	-9	0	17	4	6	0	0	-4	1	5	-8	43	-48
6	2	-10	36	45	4	6	-1	74	-70	1	5	-9	26	-11
6	3	-8	0	8	4	6	-2	3	10	1	6	0	4	-1
6	3	-7	29	-36	4	6	-3	2	6	1	6	-1	43	-36
6	3	-8	53	59	4	6	-4	15	0	1	6	-2	5	1
6	3	-9	39	40	4	6	-5	53	54	1	6	-3	92	85
6	4	-4	31	10	4	6	-6	0	0	1	6	-4	18	-3
6	4	-5	47	-51	3	1	-10	43	-40	1	6	-5	25	2
6	4	-6	39	-40	3	2	-10	0	-11	1	6	-6	11	-6
6	4	-7	39	51	3	3	-9	44	52	1	6	-7	62	-78
6	4	-8	0	3	3	3	-10	69	-81	1	7	0	60	-57
6	5	0	62	60	3	4	-8	31	49	1	7	-1	30	28
6	5	-1	23	2	3	4	-9	60	-66	1	7	-2	25	18
6	5	-2	15	21	3	4	-10	7	-3	1	7	-4	43	39
6	5	-3	25	17	3	5	-5	14	-8	0	1	10	40	30
6	5	-4	84	-60	3	5	-6	77	93	0	2	10	65	-65
6	5	-5	0	-11	3	5	-7	0	16	0	3	9	0	18
6	5	-6	0	0	3	5	-8	0	12	0	3	10	42	31
6	6	0	0	11	3	6	0	0	-4	0	4	8	33	39
6	6	-1	58	46	3	6	-1	0	1	0	4	9	76	78
6	6	-2	0	-3	3	6	-2	0	9	0	4	10	19	-20
5	1	-9	98	-93	3	6	-3	94	-87	0	5	6	89	-89
5	1	-10	10	28	3	6	-4	13	8	0	5	7	10	20
5	2	-9	58	62	3	6	-5	26	28	0	5	8	41	50
5	2	-10	33	27	3	6	-6	0	4	0	5	9	10	12
5	3	-8	0	10	3	7	0	31	32	0	6	1	95	85
5	3	-9	25	-40	3	7	-1	16	-13	0	6	2	0	10
5	3	-10	42	60	3	7	-2	22	-25	0	6	3	59	54
5	4	-8	16	-17	2	1	-10	0	3	0	6	4	17	11
5	4	-7	52	-61	2	2	-10	84	77	0	6	5	80	-98
5	4	-8	21	-46	2	3	-9	31	19	0	6	6	0	2
5	4	-9	86	66	2	3	-10	29	20	0	6	7	39	-21
5	5	0	24	-17	2	4	-8	32	-30	0	7	1	28	-18
5	5	-1	7	-12	2	4	-9	83	71	0	7	2	78	74
5	5	-2	49	47	2	4	-10	27	28	0	7	3	23	18
5	5	-3	21	0	2	5	-6	83	-73	0	7	4	38	-26
5	5	-4	23	3	2	5	-7	15	-25	1	1	10	17	14
5	5	-5	18	2	2	5	-8	87	73	1	2	10	50	43
5	5	-6	55	-53	2	5	-9	38	-4	1	3	9	47	57
5	5	-7	0	-14	2	6	0	23	10	1	3	10	44	56
5	6	0	25	-3	2	6	-1	100	32	1	4	8	21	19
5	6	-1	15	17	2	6	-2	0	-9	1	4	9	35	15
5	6	-2	19	-6	2	6	-3	20	17	1	4	10	24	23
5	6	-3	39	33	2	6	-4	32	-15	1	5	6	33	-38
5	6	-4	10	-5	2	6	-5	91	-97	1	5	7	22	-5
5	6	-5	20	-27	2	6	-6	0	-3	1	5	8	51	-59
4	1	-10	15	12	2	6	-7	3	10	1	6	1	76	-62
4	2	-9	35	-33	2	7	0	13	13	1	6	2	6	-2

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
1	6	5	30	33	4	5	5	20	-11	7	4	2	0	-8
1	6	6	17	4	4	5	6	58	-68	7	4	4	0	-15
1	6	7	60	-55	4	5	7	19	16	7	4	5	39	-31
1	7	1	0	-5	4	6	1	22	17	7	5	1	0	11
1	7	2	12	5	4	6	2	0	-1	7	5	2	43	39
1	7	3	0	-20	4	6	3	43	59	7	5	3	0	-5
2	1	10	0	-12	4	6	4	7	0	8	1	2	0	-7
2	2	9	52	-44	5	1	8	21	-18	8	1	3	13	28
2	2	10	28	30	5	1	9	45	40	8	1	4	24	19
2	3	9	18	-27	5	2	7	20	-24	8	1	5	54	-64
2	3	10	44	-42	5	2	8	13	-9	8	1	6	0	0
2	4	7	47	51	5	2	9	19	-6	8	2	1	22	-17
2	4	8	23	-35	5	3	6	0	21	8	2	2	49	52
2	4	9	56	-69	5	3	7	32	-43	8	2	3	14	29
2	5	5	24	16	5	3	8	43	-48	8	2	4	25	-29
2	5	6	88	95	5	4	4	0	5	8	2	5	11	17
2	5	7	4	-8	5	4	5	48	61	8	2	6	34	-35
2	5	8	26	-19	5	4	6	38	-37	8	3	1	31	25
2	6	1	44	-42	5	4	7	0	-24	8	3	2	0	9
2	6	2	0	4	5	5	1	15	-3	8	3	3	0	11
2	6	3	67	-65	5	5	2	34	-30	8	3	4	35	29
2	6	4	20	-3	5	5	3	21	11	8	3	5	29	-24
2	6	5	44	50	5	5	4	25	42	8	4	1	22	-18
2	6	6	0	-12	5	5	5	0	-11	8	4	2	38	18
2	7	1	22	23	5	5	6	25	14	8	4	3	37	27
2	7	2	61	-54	5	6	1	46	-48	9	1	1	30	-31
2	7	3	0	1	5	6	2	0	-7	9	1	2	0	-14
3	1	9	76	-75	5	6	3	0	7	9	1	3	27	34
3	1	10	36	-26	6	1	7	3	-13	9	1	4	0	-8
3	2	9	23	-6	6	1	8	0	4	9	2	1	24	-17
3	2	10	50	-48	6	1	9	51	-37	9	2	2	28	3
3	3	8	57	61	6	2	6	42	46	9	2	3	0	-12
3	3	9	42	-46	6	2	7	42	41	9	2	4	32	22
3	3	10	29	-18	6	2	8	50	-53	9	3	1	31	-19
3	4	7	51	66	6	3	5	53	62	9	3	2	27	-21
3	4	8	0	-9	6	3	6	42	43	10	1	1	6	-17
3	4	9	20	13	6	3	7	28	-18	10	1	2	0	2
3	5	4	68	-65	6	4	2	28	-24	10	0	0	16	14
3	5	5	16	15	6	4	3	63	-62	10	0	-2	37	48
3	5	6	13	4	6	4	4	25	31	10	0	-4	27	-22
3	5	7	9	3	6	4	5	11	-1	9	0	0	54	-53
3	6	1	63	57	6	4	6	27	17	9	0	-2	38	32
3	6	2	0	-2	6	5	1	22	-11	9	0	-4	51	49
3	6	3	22	-29	6	5	2	46	-36	9	0	-6	54	-55
3	6	4	6	12	6	5	3	12	3	8	0	0	15	10
3	6	5	26	-37	6	5	4	41	-40	8	0	-2	77	-78
3	7	1	22	4	6	6	1	16	10	8	0	-4	9	1
4	1	9	48	47	7	1	5	9	-10	8	0	-6	61	62
4	1	10	0	12	7	1	6	13	-11	8	0	-8	32	-39
4	2	8	80	76	7	1	7	47	48	7	0	0	84	86
4	2	9	37	36	7	2	4	37	-40	7	0	-2	19	-28
4	2	10	11	7	7	2	5	30	-32	7	0	-4	86	-90
4	3	7	35	34	7	2	6	33	39	7	0	-6	52	49
4	3	8	0	-6	7	2	7	19	-6	7	0	-8	82	88
4	3	9	35	38	7	3	2	23	28	7	0	-10	44	-51
4	4	6	9	-3	7	3	3	35	-29	6	0	0	70	-92
4	4	7	46	-75	7	3	4	0	-16	6	0	-2	123	128
4	4	8	31	33	7	3	5	3	4	6	0	-4	31	29
4	5	3	20	-17	7	3	6	0	-25	6	0	-6	115	-100
4	5	4	41	32	7	4	1	34	37	6	0	-8	19	18

H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA	H	K	L	FOB	FCA
6	0	-10	46	58	1	0	0	37	-53	4	0	2	59	64
5	0	0	144	-170	1	0	-2	193	-181	4	0	4	120	-129
5	0	-2	42	-39	1	0	-4	154	153	4	0	6	39	-40
5	0	-4	133	134	1	0	-6	123	127	4	0	8	100	93
5	0	-6	0	-9	1	0	-8	171	-172	4	0	10	17	-9
5	0	-8	131	-125	1	0	-10	14	-10	5	0	2	74	77
5	0	-10	39	47	0	0	2	73	-70	5	0	4	55	60
4	0	0	139	166	0	0	6	80	80	5	0	6	82	-77
4	0	-2	134	-144	0	0	8	183	161	5	0	8	25	6
4	0	-4	87	-86	0	0	10	51	-60	5	0	10	46	33
4	0	-6	154	144	1	0	2	200	202	6	0	2	74	-82
4	0	-8	32	32	1	0	4	90	-87	6	0	4	74	79
4	0	-10	80	-84	1	0	6	178	-186	6	0	6	59	57
3	0	0	43	54	1	0	8	114	118	6	0	8	66	-63
3	0	-2	17	19	1	0	10	52	53	7	0	2	10	-11
3	0	-4	69	-64	2	0	2	47	-52	7	0	4	44	-45
3	0	-6	36	-32	2	0	4	134	181	7	0	6	39	31
3	0	-8	178	154	2	0	6	14	15	7	0	8	21	14
3	0	-10	28	-22	2	0	8	153	-142	8	0	2	54	54
2	0	0	322	-328	2	0	10	44	39	8	0	4	28	-21
2	0	-2	142	149	3	0	2	52	-56	8	0	6	40	-48
2	0	-4	193	195	3	0	4	12	9	9	0	2	6	-3
2	0	-6	148	-144	3	0	6	125	120	9	0	4	44	41
2	0	-8	104	-105	3	0	8	47	-48	10	0	2	42	-38
2	0	-10	82	78	3	0	10	70	-64					

Tabelle 7.3.4 Mittlere Schwingungsamplituden(in Å) in Richtung der Schwingungsellipsoidhauptachsen und Richtungscosinus der Hauptachsen (bezogen auf ein orthogonales Achsensystem mit Achsen parallel a,b,c*)

Atom	Achse	$\sqrt{\overline{U}^2}$	Richtungscosinus		
Re	1	0,3200	-0,9741	0,0918	-0,2067
	2	0,2594	-0,0753	-0,9934	-0,0861
	3	0,2058	-0,2133	-0,0683	0,9746
S	1	0,3310	0,9704	0,0767	0,2291
	2	0,2936	0,1307	-0,9642	-0,2309
	3	0,1967	0,2032	0,2540	-0,9456
N	1	0,3188	-0,6402	-0,1381	-0,7557
	2	0,2847	-0,7679	0,0911	0,6340
	3	0,2079	-0,0187	0,9862	-0,1644
O	1	0,4344	0,9071	0,3068	0,2882
	2	0,3474	0,3903	-0,8696	-0,3025
	3	0,2653	0,1578	0,3869	-0,9085
F(1)	1	0,5346	0,3398	0,9148	0,2184
	2	0,3473	0,0084	-0,2352	0,9719
	3	0,2623	0,9405	-0,3284	-0,0875
F(2)	1	0,4986	0,9355	-0,1654	0,3122
	2	0,3877	0,1012	-0,7212	-0,6853
	3	0,2667	0,3385	0,6726	-0,6580
O(1)	1	0,4323	0,9379	-0,3262	0,1169
	2	0,3812	0,1000	-0,0712	-0,9924
	3	0,2325	0,3321	0,9426	-0,0342

Tabelle 7.3.4 Fortsetzung

Atom	Achse	$\sqrt{\bar{u}^2}$	Richtungscosinus		
O(2)	1	0,4737	-0,9915	-0,0685	-0,1104
	2	0,3251	-0,1284	0,3861	0,9135
	3	0,2237	-0,0200	0,9199	-0,3917
O(3)	1	0,3991	0,1546	0,0829	-0,9845
	2	0,3259	0,7656	0,6197	0,1724
	3	0,2650	0,6244	-0,7804	0,0323
O(4)	1	0,3744	0,1082	0,9914	-0,0739
	2	0,3111	0,9113	-0,0697	0,4014
	3	0,2409	0,3927	-0,1109	-0,9129
O(5)	1	0,4910	0,9392	-0,3307	-0,0919
	2	0,3449	0,3400	0,9332	0,1164
	3	0,0842	0,0472	-0,1406	0,9889

Auf eine Berechnug der Schwingungsamplituden und Richtungscosinus der C-Atome der Carbonylgruppen wurde verzichtet,da bei einigen Koeffizienten β_{11},β_{22}oder β_{33} der anisotropen Temperaturfaktoren negative Werte auftauchten.
Für das als starre Einheit angenommene Molekül $Re(CO)_4NSOF_2$ wurden für $\underline{\omega}(rad^2)$ und $\underline{T}(Å^2)$ folgende Ergebnisse berechnet, wobei nur die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen mit in die Rechnung eingingen:

$$\underline{T} = \begin{pmatrix} 0,1002(152) & 0,0041(120) & 0,0165(114) \\ & 0,0570(152) & 0,0122(114) \\ & & 0,0667(119) \end{pmatrix}$$

$$\underline{\omega} = \begin{pmatrix} 0,0050(19) & -0,0007(13) & 0,0048(20) \\ & 0,0056(19) & 0,0020(20) \\ & & 0,0078(25) \end{pmatrix}$$

Der Korrelationstensor S errechnete sich analog dem $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ wegen des vorhandenen Symmetriezentrums zu Null.

7.4 Beschreibung und Diskussion der Struktur

Abb.7.4.1 zeigt die Projektion einer Einheit $Re(CO)_5NSOF_2$ parallel (010),die Atome sind als Kugeln verschiedenen Durchmessers dargestellt.Abb.7.4.2 zeigt den Inhalt der Elementarzelle parallel (010).
In Tabelle 7.4.1 sind die Bindungslängen,Bindungswinkel und nicht gebundenen Abstände innerhalb der $Re(CO)_5NSOF_2$-Einheit aufgeführt.

Tabelle 7.4.1 Interatomare Abstände(Å) und Bindungswinkel(°) (mit Standardfehlern)

Re-N	= 2,098(7) Å	S-F(1)	= 1,540(20) Å
S-N	= 1,443(20)	S-F(2)	= 1,514
S-O	= 1,435(20)		
Re-C(1)	= 1,93(4) Å	Re-C(4)	= 1,82 Å
Re-C(2)	= 2,00	Re-C(5)	= 1,86
Re-C(3)	= 1,76		

Mittel aller Re-C Abstände : 1,87(4) Å

C(1)-O(1)	= 1,17(5) Å	C(4)-O(4)	= 1,24 Å
C(2)-O(2)	= 1,12	C(5)-O(5)	= 1,16 Å
C(3)-O(3)	= 1,29		

Mittel aller C-O Abstände : 1,20(5) Å

Nicht gebundene Abstände

Re·····Re(I) = 5,657(3) Å

F(1)····F(2)	= 2,19(5) Å	F(2)····N	= 2,47(5) Å
F(1)····O	= 2,30	N·····O	= 2,57
F(2)····O	= 2,27	N·····F(1)	= 2,53
F(1)····N	= 2,53	N·····F(2)	= 2,47

Bindungswinkel

C(1)-Re-C(2)	= 177,9(3,0)°	C(2)-Re-N	= 84,6(3,0)°
C(1)-Re-C(3)	= 92,0	C(3)-Re-C(4)	=178,7
C(1)-Re-C(4)	= 87,4	C(3)-Re-C(5)	= 90,4
C(1)-Re-C(5)	= 82,2	C(3)-Re-N	= 88,0
C(2)-Re-C(3)	= 89,4	C(4)-Re-C(5)	= 89,0
C(2)-Re-C(4)	= 91,2	C(4)-Re-N	= 91,0
C(2)-Re-C(5)	= 93,2	C(5)-Re-N	=178,9

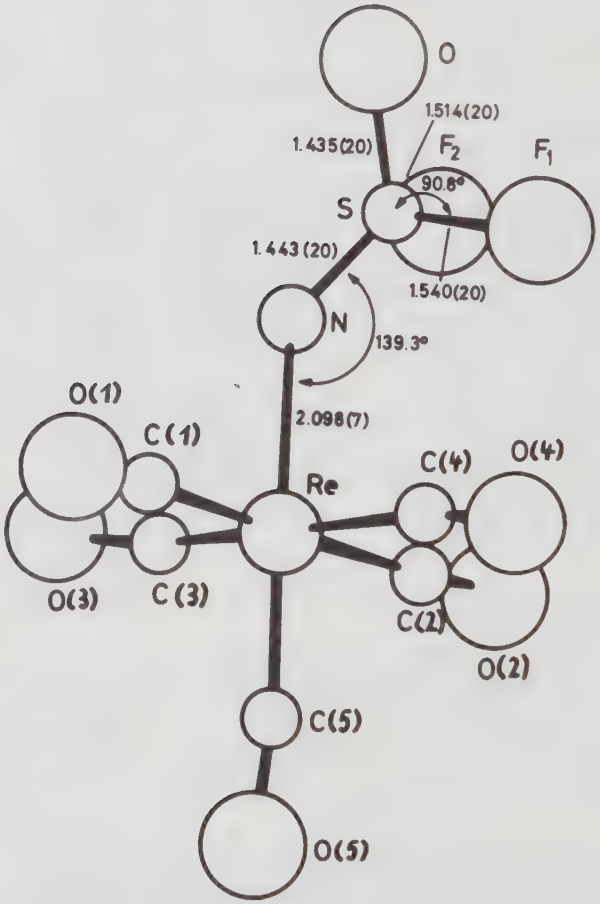
Re-C(1)-O(1)	= 175,5(10)°	Re-C(4)-O(4)	= 174,2°
Re-C(2)-O(2)	= 174,2	Re-C(5)-O(5)	= 174,9
Re-C(3)-O(3)	= 176,2		

Mittel Re-C-O = 175,0°

Re-N-S	= 139,3(4,5)°	O-S-F(1)	= 100,4(3,5)°
N-S-O	= 128,4(4,3)	O-S-F(2)	= 101,2
N-S-F(1)	= 115,0(3,5)	F(1)-S-F(2)	= 90,8
N-S-F(2)	= 114,0		

Die römischen Zahlen beziehen sich auf die folgende Transformation der in Tab.4.4.1 angegebenen Parameter:

$$I = \bar{x},\bar{y},\bar{z}$$



$Re(CO)_5NSOF_2$

Abb. 7.4.1: $Re(CO)_5NSOF_2$

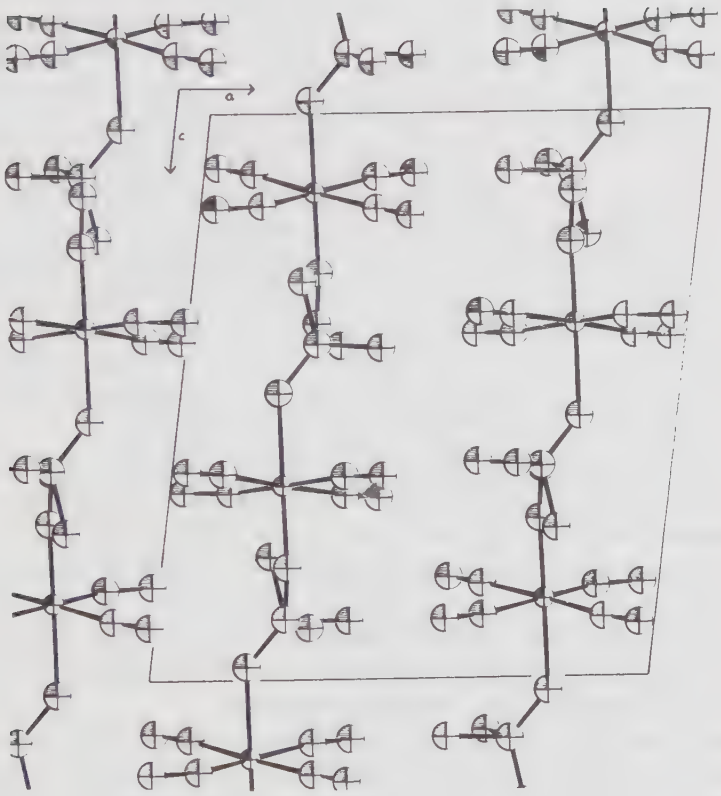


Abb. 7.4.2 $Re(CO)_5NSOF_2$: Inhalt der Elementarzelle parallel (010)

Im Rheniumpentacarbonyl-schwefeloxidifluoridimid ist das Rheniumatom leicht verzerrt oktaedrisch von fünf Carbonylgruppen und einem Stickstoffatom umgeben.Der mittlere Re-C Abstand ist mit 1,87 Å um 0,09 Å kürzer als die Summe der Kovalenzradien für Re(1,28 Å[173]) und des kovalenten Einfachbindungsradius von 0,70 für eine sp-Hybridfunktion des Kohlenstoffatoms[103] (der erhöhte s-Charakter verkürzt den Wert des sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatoms um 0,07 Å), so daß ein erheblicher Re-C-π Bindungsanteil angenommen werden kann.Der mittlere C-O Abstand von 1,20 Å ist um 0,07 Å länger als der mittlere C-O Abstand im $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$. Alle M-C-O Gruppen sind nahezu linear;mit einem mittleren Winkel von 175,0° liegen sie innerhalb vergleichbarer Verbindungen,deren M-C-O Gruppen nicht auf einer Molekülsymmetrieachse der Zähligkeit drei oder höher liegen.[103]

In der vorliegenden Verbindung lassen sich wegen der hohen Standardfehler in den Bindungslängen keine eindeutigen Aussagen machen über unterschiedliche Längen von Mn-C Bindungen in trans- oder cis-Stellung zu anderen Liganden. Als Tendenz kann jedoch gesagt werden,daß die Re-C Bindungslänge der Carbonylgruppe trans zur $NSOF_2$-Gruppe mit 1,86 Å innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Mittel der vier übrigen Re-C Abstände übereinstimmt.
Eine Verkürzung der trans Mn-C Gruppen ist in mehreren anderen Verbindungen gefunden[109] und auch beim $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ beschrieben worden.Vielleicht ist die Signifikanz dieses Effektes jedoch fragwürdig,da einige Autoren über gegensätzliche Effekte berichten.[89]

Die Diskussion der XM-Carbonylgruppenverbindungen(M hier Mn,Re) zeigt,daß man den Rückbindungsanteil in einer Metall-Ligand Bindung nicht als konstante Größe auffassen kann,sondern daß die Übertragung elektronischer Effekte über das Metallatom hinweg hierzu den entscheidenden Beitrag liefert.

Die Bindungslänge der Re-N Bindung liegt mit 2,10 Å über der Bindungslänge einer Re-N Einfachbindung, wenn man von der Summe der Kovalenzradien beider Atome ausgeht.[173] Sie liegt über der beim $(PPhMe_2)_3Re(N{=}NPh)Cl_2$ gefundenen Re-N Bindungslänge von 1,80Å aber unter der beim $((Ph)_4As)$ $(ReBr_4O(CH_3CN))$ gefundenen Re-N Bindungslänge von 2,31 Å, zwei der wenigen in der Literatur bekannten Re-N Abständen.[50]

Die Bindungsverhältnisse in der $NSOF_2$-Gruppe sind denen im $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ und $Cl\text{-}NSOF_2$ beschriebenen ähnlich. Tabelle 7.4.2 zeigt einen Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Verbindungen $Re(CO)_5NSOF_2$, $Cl\text{-}NSOF_2$ und $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$.

Tabelle 7.4.2 Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Verbindungen $Re(CO)_5NSOF_2$, $Cl\text{-}NSOF_2$ und $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ (Abstände in Å, Winkel in (°))

	$Re(CO)_5NSOF_2$	$Cl\text{-}NSOF_2$	$(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$
S-N	1,43(3)	1,488(12)	1,434(6)
S-O	1,42	1,393(4)	1,402(8)
S-F	1,54	1,546(5)	1,545(7)
∢ X-N-S	140,2(4,5)	115,0(0,7)	128,2(0,6)
∢ N-S-F	114,5(3,5)	112,7(0,5)	111,7(0,5)
∢ F-S-F	90,7	92,9(0,6)	90,6(0,5)
∢ N-S-O	128,4	117,4(1,6)	126,0(1,0)
∢ O-S-F	100,8	117,4(1,6)	106,0(1,0)

Überraschend groß ist der Re-N-S Winkel von 140°. Bei einer sp^2-Hybridisierung am Stickstoffatom würde der erwartete Winkel von 120° durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff auf etwa 116-115° verkleinert.

$Cl\text{-}NSOF_2$ folgt z.B. diesem Trend,während $HgNSF_2$[153] und F_3CNSF_2[154] einen Winkel Hg-N-S von 130,6° bzw. C-N-S Winkel von 130,4° aufweisen.
Offensichtlich wird hier wie im $Re(CO)_5NSOF_2$ das einsame Elektronenpaar am Stickstoff an den Bindungen stark beteiligt,was durch den kurzen N-S Abstand von 1,43 Å bestätigt wird,der wie beim $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$ starke $P\pi\text{-}d\pi$-Bindungsanteile zwischen Schwefel und Stickstoff nahelegt.

Die übrigen Abstände und Winkel in der $NSOF_2$-Gruppe folgen dem Trend,der schon bei der entsprechenden Manganverbindung beschrieben worden ist.

8. Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von $(As(Ph)_4)^+(NSF_2NSO_2F)^-$ wurde durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P\bar{4}$ mit a= 18,437 Å und c= 7,067 Å. Mit 2753 voneinander unabhängigen Reflexen wurde die Struktur bis zu den endgültigen R-Werten R_1=7,1%und R_2=6,6% anisotrop verfeinert.Neben isolierten $(As(Ph)_4)^+$-Kationen enthält die Struktur $(NSF_2NSO_2F)^-$-Anionen,die als Teil zyklischer N-S Verbindungen beschrieben werden können. Das Anion enthält mit N-S Bindungsabständen von 1,439 Å, 1,517 Å und 1,587 Å drei signifikant verschiedene N-S Abstände,die Bindungsgraden von 2,55 , 1,85 und 1,35 entsprechen.Die Koordination um die beiden Schwefelatome ist jeweils verzerrt tetraedrisch.

Der Versuch zur Lösung der Kristallstruktur von $NSF_3 \cdot AsF_5$ scheiterte,da das verwendete Strukturmodell keine sinnvolle Verfeinerung zuließ.Die Verbindung kristallisiert wahrscheinlich trigonal in den Raumgruppen R3 oder R3m mit a=b= 8,271 Å, c= 8,497 Å, α=ß= 90°, γ= 120° Für Z=3 resultiert eine röntgenographische Dichte von 2,70g/cm^3.

Die Struktur von Bis(Mangantetracarbonyl-schwefeloxidifluoridimid) wurde mit Hilfe einer weiteren dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse bestimmt.Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit a=10,024 Å,b=11,751 Å,c=7,386 Å, ß=100,96°. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten $(Mn(CO)_4NSOF_2)_2$.Die berechneten und experimentell bestimmten Dichten sind 2,08 und 2,10g/cm^3. Die Daten wurden an einem Einkristall mit den Dimensionen 0,26X 0,28X 0,13 mm gemessen .Die Struktur wurde durch

kleinste Fehlerquadrat-Methoden bis zu den endgültigen R-Werten R_1=8,0 % , R_2=7,1 % für 1050 nicht äquivalente Reflexe anisotrop verfeinert.
Die Struktur besteht aus zwei über ein Symmetriezentrum verbundenen Manganatomen,die über Stickstoffbrücken-atome mit den SOF_2-Gruppen verbunden sind.Die Koordination um die Manganatome wird durch je vier Carbonylgruppen zu verzerrten Oktaedern ergänzt.Die Carbonylgruppen in Transstellung zu den Brückenstickstoffatomen sind dabei mit einem mittleren Mn-C Abstand von1,807 Å erheblich kürzer,als die axialen Mn-C Abstände(1,899 Å).
Das Schwefelatom der $NSOF_2$-Gruppe besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordination.Der S-N Abstand von 1,434 Å kann einem S-N Bindungsgrad von 2,5-2,6 zugeordnet werden; durch die Kontraktion der d-Orbitale am Schwefel sind die kurzen S-O und S-F Abstände von 1,402 Å bzw.1,545 Å erklärbar.Alle Winkel um das Schwefel-bzw.Stickstoffatom können mit dem VSEPR-Modell in Einklang gebracht werden.

Durch röntgenographische Methoden wurde festgestellt,daß die Struktur von Bis(Rheniumtetracarbonyl-schwefeloxi-difluoridimid) mit der Struktur der analogen Mangan-verbindung wahrscheinlich isotyp ist.Sie wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Weiterhin wurde die Struktur von Rheniumpentacarbonyl-schwefeloxidifluoridimid durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse bestimmt.Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit a= 10,947 Å, b= 7,701 Å, c= 12,831 Å, ß= 97,4°.Für Z= 4 resultierte eine röntgenographische Dichte von 2,64g/cm^3.
Die Struktur wurde mit 975 voneinander unabhängigen Reflexen bis zu den endgültigen R-Werten R_1= 12,6 % ,R_2= 9,2 % anisotrop verfeinert.
Die Konfiguration um das Rheniumatom wird durch die $NSOF_2$-Gruppe und fünf Carbonylgruppen zu einem unregelmäßigen Oktaeder ergänzt.

Im $Re(CO)_5NSOF_2$ konnten wegen der schlechten Datenqualität keine eindeutigen Aussagen über unterschiedliche Re-C Bindungsabstände gemacht werden.
Die Konfiguration um das Schwefelatom entsprach der des Bis(Mangantetracarbonyl-schwefeloxidifluoridimids).

9. Literaturverzeichnis

1) O.Glemser,H.Schröder,H.Haeseler,Naturwiss.42,44(1955)
2) O.Glemser,U.Biermann,Nachr.Akad.Wiss.64,65(1968)
3) O.Glemser,Angew.Chem.75,697(1963)
4) O.Glemser,Angew.Chem.inter.Ed.2,530(1963)
5) O.Glemser,R.Mews,Adv.Inorg.Chem.Radiochem.14,333(1972)
6) J.Haase,H.Oberhammer,W.Zeil,O.Glemser,R.Mews, Z.f.Naturforsch.26a,1333(1971)
7) B.Krebs,S.Pohl,O.Glemser,Chem.Comm.,548(1972)
8) B.Krebs,S.Pohl,Chem.Ber.106,1069(1973)
9) H.Oberhammer,O.Glemser,H.Klüver,Z.f.Naturforsch.29a,901(1974)
10) G.A.Wiegers,A.Vos,Acta Cryst.20,192(1966)
11) O.Glemser,R.Höfer,Z.f.Naturforsch.29b,121(1974)
12) O.Glemser,R.Höfer,Angew.Chem.83,890(1971);Angew.Chem. int.Ed.10,815(1971)
13) O.Glemser,J.Wegener,Angew.Chem.82,324(1970);Angew.Chem. int.Ed.9,309(1970)
14) R.Höfer,Dissertation,Universität Göttingen,1973
15) O.Glemser,H.Richert,H.Haeseler,Angew.Chem.71,524(1959)
16) O.Glemser,H.Richert,Z.anorg.Chem.307,313(1961)
17) A.Müller,O.Glemser,K.Scherf,Chem.Ber.99,3568(1966)
18) K.Scherf,Dissertation,Universität Göttingen,1966
19) O.Glemser,W.Koch,Ann.Asoc.Quim.Argentina 59,143(1971)
20) G.W.Parshall,R.Cramer,R.E.Forster,Inorg.Chem.1,677(1962)
21) G.R.Hunt,M.K.Wilson,Spectrochim.Acta 16,570(1960)
22) F.Seel,G.Simon,Z.f.Naturforsch.19b,354(1964)
23) R.Mews,O.Glemser,Chem.Comm.823(1973)
24) M.Feser,Dissertation,Universität Göttingen,1974
25) R.Mews,O.Glemser,Angew.Chem.87,208(1975)
26) B.Buß,D.Altena,Arbeitspapier zum Seminar"Ausgewählte Kapitel röntgenographischer Methoden in der Chemie", Universität Göttingen,1973,unveröffentlicht
27) Hilger-Watts,Instruction Manual,London 1967
28) W.Kleber,"Einführung in die Kristallographie",Berlin 1965

29) G.H.Stout,L.H.Jensen,"X-Ray Structure Determination", New York 1968
30) H.Lipson,W.Cochrain,"The Determination of Crystal Structures",London 1968
31) M.J.Buerger,"Crystal -structure Analysis",New York 1960
32) L.V.Azaroff,"Elements of X-Ray Crystallography", New York 1968
33) International Tables for X-Ray Crystallography,Vol.I (1952),Vol.II (1959),Vol.III(1962),The Kynoch Press, Birmingham
34) International Tables for X-Ray Crystallography,a.a.O., Vol.II,p.266-290,Vol.III,p.136-140
35) International Tables for X-Ray Crystallography,a.a.O., Vol.III,p.157-196
36) R.G.Howells,Acta Cryst.3,366(1950)
37) A.J.C.Wilson,Nature 150,151(1942)
38) International Tables for X-Ray Crystallography,a.a.O., Vol.III,p.201-212
39) J.Karle,H.Hauptmann,Acta Cryst.9,635(1956)
40) J.Karle,K.S.Dragonette,S.A.Brenner,ibid,19,713(1965)
41) A.L.Patterson,Z.Krist.90,517(1935)
42) A.Andrew,D.Booth,Proc.Roy.Soc.A188,77(1946)
43) D.T.Cromer,Acta.Cryst.18,17(1965)
44) D.W.J.Cruickshank,ibid.2,65(1949)
45) D.W.J.Cruickshank,ibid.9,754(1956)
46) V.Schomaker,K.N.Trueblood,ibid.B24,63(1968)
47) D.W.J.Cruickshank,ibid.9,757(1956)
48) W.J.A.M.Perterse,J.H.Palm,ibid.20,147(1966)
49) B.Zaslow,R.E.Rundle,J.Phys.Chem.61,49(1957)
50) F.A.Cotton,S.J.Lippard,Inorg.Chem.5,416(1966)
51) J.G.Bergmann,F.A.Cotton,ibid.5,1208(1966)
52) J.G.Bergmann,F.A.Cotton,ibid.5,1420(1966)
53) J.E.Hopkin,A.Zalkin,D.H.Templeton,M.G.Adamson, ibid.5,1427(1966)
54) F.A.Cotton,C.B.Harris,ibid.7,2140(1968)

55) J.Drummond,J.S.Wood,J.Chem.Soc.(A),226(1970)
56) B.D.Faithfull,S.C.Wallwork,Acta Cryst.B28,2301(1972)
57) P.H.Collins,M.Webster,J.Chem.Soc.15,1545(1974)
58) R.C.L.Money , J.Amer.Chem.Soc.62,2955(1940)
59) R.C.L.Money-Slater,Acta Cryst.12,187(1959)
60) B.Zaslow,R.E.Rundle,J.Phys.Chem.61,490(1957)
61) T.L.Kostyanova,U.T.Struchkov,Kristallografiya 1,669(1956)
62) J.A.A.Ketelaar,"Chemische Konstitution",Braunschweig 1964
63) M.Sundaralingam,G.A.Jeffrey,Acta Cryst.15,1035(1962)
64) L.Pauling,"Die Natur der chemischen Bindung", Weinheim 1968
65) R.Bau,S.W.Kirtley,T.N.Sorell,S.Winarko,J.Amer.Chem. Soc.96,988(1974)
66) W.L.Jolly,Adv.Chem.Ser.110,92(1972)
67) J.R.W.Warn,D.Chapman,Spectrochim.Acta 22,1371(1966)
68) R.L.Patton,K.N.Raymond,Inorg.Chem.8,2426(1969)
69) P.J.Stephens,Chem.Comm.1496(1969)
70) A.Streitwieser,"Molecular Orbital Theory for Organic Chemists",p.256,New York 1961
71) W.Gregory,Journ.Pharm.21,312(1835)
72) W.Gregory,ibid.22,301(1836)
73) A.Andrerocci,Ac.dei Lincei Rend.5,254(1896)
74) A.Andrerocci,Z.anorg.Chem.14,246(1897)
75) R.Schenk,Ann.290,171(1896)
76) M.Goering,Quart.Rev.10,437(1956)
77) D.Chapman,T.C.Waddington,Trans Faraday Soc.58,1679(1962)
78) J.Lindquist,J.Inorg.Nuclear Chem.6,159(1958)
79) B.D.Sharma,J.Donohue,Acta Cryst.16,891(1963)
80) D.Clark,J.Chem.Soc.London,p.1615(1952)
81) C.-S.Lu,J.Donohue,J.Amer.Chem.Soc.66,818(1944)
82) "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions",Chem.Soc.Spec.Publ.11(1958), 18(1965),London
83) G.A.Wiegers,A.Vos,Acta Cryst.14,562(1961)
84) G.A.Wiegers,A.Vos,ibid.16,152(1963)

85) O.Glemser,A.Müller,D.Böhler,B.Krebs,Z.anorg. allg.Chem 357,184(1968)
86) A.C.Hazell,A.Vos,Acta Cryst.20,186(1966)
87) R.J.Gillespie,Anorg.Chem.79,885(1965)
88) F.Seel,O.Detmer,Z.anorg.allg.Chem.301,119(1959)
89) D.D.Gibler,J.C.Adams,M.Fischer,A.Zalkin,N.Bartlett, Inorg.Chem.11,2325(1972)
90) O.Glemser,W.Koch,Angew.Chem.83,145(1971)
91) F.A.Clippard,L.S.Bartell,Inorg.Chem.9,805(1970)
92) A.J.Edwards,R.J.C.Sills,J.Chem.Soc.A,942(1971)
93) J.L.Calderon,F.A.Cotton,B.G.De Boer,N.Martinez, Chem.Comm.1476(1971)
94) M.R.Churchill,K.G.Lin,Inorg.Chem.14,1133(1975)
95) E.W.Abel,C.A.Burton,J.C.S.,Chem.Comm.7,268(1974)
96) L.F.Dahl,E.Ishishi,R.E.Rundle,J.Chem.Phys.26,1750(1957)
97) L.F.Dahl,R.E.Rundle,Acta Cryst.16,419(1963)
98) G.A.Wiegers,A.Vos,Acta Cryst.20,192(1966)
99) A.T.Greene,R.F.Bryan,J.Chem.Soc.(A),1559(1971)
100) E.Huheey,"Inorganic Chemistry",New York 1972
101) N.L.Allinger,J.Amer.Chem.Soc.90,1199(1968)
102) A.Bondi,J.Phys.Chem.68,441(1964)
103) F.A.Cotton,G.Wilkinson,"Anorganische Chemie", Weinheim 1974
104) T.A.Manuel in Advances in Organometallic Chemistry , 3,181(1965),herausgegeben von F.G.A.Stone,R.West, Academic Press,New York
105) H.J.Plastos,J.M.Steward,S.O.Grim,J.Amer.Chem.Soc. 91,4326(1969)
106) O.S.Mills,A.D.Redhouse,J.Chem.Soc.1274(A 1969)
107) Vgl.F.A.Cotton und M.D.La Prade,J.Amer.Chem.Soc. 91,7000(1969) sowie darin zitierte Arbeiten
108) R.F.Bryan,P.T.Greene,A.R.Manning,"Abstracts of the American Crystallographic Association",Seattle, Washington,März 1969,No.M6
109) S.J.La Placa,W.C.Hamilton,J.A.Ibers,Inorg.Chem. 3,1491(1964)

110) R.F.Bryan,J.chem.Soc.696(1968)
111) F.W.B.Einstein,H.Luth,J.Trotter,ibid.89(1967)
112) Vgl. N.J.Gapotchenko,N.N.Alekseev,A.B.Autonova, K.N.Anisimov,N.E.Kolobava,J.A.Ronova,Y.T.Struckkov, J.Organomet.Chem.23,525(1970)
113) J.Dalton,J.Paul,J.G.Smith,F.G.A.Stone,J.chem.Soc., 1195(1968)
114) E.W.Abel,J.Dalton,J.Paul,I.G.Smith,F.G.A.Stone, ibid.1203(1968)
115) L.F.Dahl,C.H.Wei,Acta Cryst.16,611(1963)
116) W.Hieber,L.Schuster,Z.anorg.Chem.285,205(1956)
117) R.F.Lambert,Chem.and Ind.p.830(1961)
118) H.Vahrenkamp,Chem.Ber.104,449(1971)
119) R.G.Little,R.J.Doedens,Inorg.Chem.12,844(1973)
120) C.B.Knobler,S.S.Crawford,H.D.Kaesz,ibid.14,2062(1975)
121) H.Vahrenkamp,Chem.Ber.107,3867(1974)
122) H.Vahrenkamp,ibid.106,2570(1973)
123) G.Huttner,D.Regler,ibid.105,1230(1972)
124) H.E.Sasse,M.L.Ziegler,Z.anorg.allg.Chem.392,167(1972)
125) B.A.Frenz,J.A.Ibers,Inorg.Chem.11,1109(1972)
126) R.G.Little,R.J.Doedens,ibid.12,840(1973)
127) W.Clegg,P.J.Wheatley,J.Chem.Soc.511(1974)
128) W.Clegg,P.J.Wheatley,ibid.424(1974)
129) H.Preut,H.J.Haupt,Chem.Ber.107,2860(1974)
130) H.Preut,H.Wolfes,H.J.Haupt,Z.anorg.Chem.412,121(1975)
131) S.Onaka,Bull.Chem.Soc.Jap.48,319(1975)
132) P.T.Greene,R.F.Bryan,J.Chem.Soc.1559(1971)
133) S.J.La Placa,W.C.Hamilton,I.A.Ibers,A.Davison, Inorg.Chem.8,1928(1969)
134) P.A.Agron,R.D.Ellison,H.A.Levy,Acta Cryst.23,1079(1967)
135) H.M.Seip,R.Seip,Acta Chem.Scand.24,3431(1970)
136) B.N.Figgis,"Introduction to Ligand Fields",Kap.8, Interscience,New York 1966
137) E.W.Abel,F.G.A.Stone,Quart.Rev.(Chem.Soc.London) 23,325(1969)
138) F.A.Cotton,D.C.Richardson,Inorg.Chem.5,1851(1966)

139) M.R.Churchill,Perspect.Struct.Chem.3,91(1970)
140) M.J.Bennett,R.Mason,Nature 205,760(1965)
141) R.J.Angelici,F.Basolo,J.Amer.Chem.Soc.84,2495(1967)
142) C.Jäckh,A.Roland,W.Sundermeyer,Chem.Ber.108,2580(1975)
143) L.Birkenbach,K.Kellermann,Ber.Deutsch.Chem.Ges. 58,786(1925)
144) L.Birkenbach,K.Huttner,Z.anorg.all.Chem.190,1(1930)
145) H.W.Roesky,O.Glemser,A.Hoff,W.Koch,Inorg.Nucl. Chem.Lett.3,39(1967)
146) J.K.Ruff,Inorg.Chem.5,1787(1966)
147) K.Seppelt,W.Sundermeyer,Angew.Chem.82,931(1970); Int.Ed.Engl.9,905(1970)
148) M.Feser,R.Höfer,O.Glemser,Z.Naturforsch.29b,716(1974)
149) M.Feser,R.Höfer,O.Glemser,ibid.30b,327(1975)
150) O.Glemser,H.W.Roesky,P.P.Heinze,Angew.Chem.79,723(1967); Angew.Chem.Int.Ed.6,710(1967)
151) O.Glemser,Int.J.Sulfur Chem.6,35(1971)
152) J.Haase,H.Oberhammer,W.Zeil,O.Glemser,R.Mews, Z.f.Naturforsch.25a,153(1970)
153) B.Krebs,E.Meyer-Hussein,O.Glemser,R.Mews,Chem. Comm.24,1578(1968)
154) R.R.Karl,S.H.Bauer,Inorg.Chem.14,1859(1975)
155) L.Pauling,J.Phys.Chem.56,361(1952)
156) W.Moffitt,Proc.Roy.Soc.(London),Ser.A.200,409(1950)
157) H.H.Jaffe,J.Phys.Chem.58,185(1954)
158) D.P.Craig et al,J.Chem.Soc.332(1954)
159) C.C,Price,S.Dae,"Sulfur Bonding",The Ronald Press Co.,New York 1962
160) G.Cilento,Chem.Rev.60,147(1960)
161) C.A.Coulson,Nature 221,1106(1969)
162) D.P.Santry,J.Amer.Chem.Soc.90,3309(1968)
163) D.P.Santry,G.A.Segal,J.chem.Phys.47,158(1967)
164) R.Manne,Theor.Chim.Acta 6,312(1966)
165) D.W.J.Cruickshank,J.Chem.Soc.5486(1961)

166) V.Schomaker,D.P.Stevenson,J.Amer.Chem.Soc.63,37(1941)
167) R.J.Gillespie,E.A.Robinson,Canad.J.of Chem.41,2074(1963)
168) D.R.Lide,D.E.Mann,R.M.Fristrom,J.Chem.Phys.26,734(1957)
169) W.S.Mc.Donald,D.W.J.Cruickshank,Acta Cryst.22,2537(1967)
170) C.Lau,H.Lynton,J.Passmore,P.Y.Siew.,J.chem.Soc.2535(1973)
171) D.W.J.Cruickshank,B.C.Webster,Inorg.Sulfur Chem;
Ed.G.Nickless,Elsevier,Amsterdam 1968,p.7
172) H.Braune,S.Knoke,Z.phys.Chem.B21,297(1933)
173) Periodic Table of the Elements,Sargent-Welch
Scintific Company,Lorch

Lebenslauf

Am 13.6.1946 wurde ich als Sohn des damaligen Elektromaschinenbaumeisters Johannes Altena und seiner Ehefrau Elfriede,geb.Samhammer,in Gunzenhausen geboren.
Im Herbst 1952 wurde ich in die Volksschule Gunzenhausen eingeschult und legte Ostern 1966 am math.-nat.Gymnasium in Eschwege die Reifeprüfung ab.Nach meiner 18monatigen Wehrdienstzeit beim Bundesgrenzschutz in Eschwege begann ich im Wintersemester 1967/68 das Studium der Fächer Chemie und Sport an der Georg-August Universität in Göttingen,wo ich 1971 das erste Staatsexamen für das Höhere Lehramt bestand.1972-1973 wurde ich am Staatlichen Studienseminar in Göttingen zum Assessor des Lehramts ausgebildet.
Seit 1973 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter an der Georg-August Universität und seit 1974 als Lehrkraft am Max-Planck-Gymnasium in Göttingen tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Brockmann,Flammersfeld,Glemser,Henze,Hilsch,Koritnig, Krebs,E.Meyer,Kupčik,Lüttke,Roth,Schwarzmann,Spiteller, Süsse,Ziegler.